Zur Chemie der Homotropylium-Salze

Johann Gasteiger

1971

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546018_0011

Zur Chemie der Homotropylium-Salze

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät Chemie/Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Johann Gasteiger
aus Dachau

1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rolf HUISGEN

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf GOMPPER

Tag der mündlichen Prüfung: 7.7.1971

DISSERTATIONS – und FOTODRUCK FRANK oHG
8000 München 2 · Gabelsbergerstr. 15 · Tel.: 2 80 90 90

Meinen Eltern
in Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom Juni 1966 bis Januar 1971 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer danke ich herzlichst für die mir stets erwiesene Unterstützung und großzügige persönliche Förderung.

Herrn Dr. R. Knorr bin ich für wertvolle Hinweise und Diskussionen sehr verbunden.

Für die Aufnahme der Spektren und die Anfertigung der Analysen bin ich den Damen und Herren des Physikalischen und Mikroanalytischen Labors dankbar. Frl. L. Steinmayer danke ich für die Hilfe bei der Anfertigung der Zeichnungen.

Ferner gilt mein Dank auch meinen Kollegen im hiesigen Arbeitskreis für ihre mir entgegengebrachte freundliche Hilfsbereitschaft.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
I.	Einleitung und Problemstellung	1
	A. Darstellung und Eigenschaften von Homotropylium-Ionen	1
	B. Halogenierung des Cyclooctatetraens	3
	C. Umlagerungen von Cyclooctatrien-(1.3.5)-Derivaten	5
II.	Zur Chlorierung des Cyclooctatetraens	6
	A. Der Primärschritt	6
	B. Sterischer Ablauf der nucleophilen Chlorid-Addition	11
III.	Darstellung von 8-Chlor-homotropylium-Salzen	13
	A. Mit Antimonpentachlorid	13
	1. Aus cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5)	13
	2. Aus trans-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5)	15
	3. Diskussion	15
	B. Mit Antimonpentafluorid	17
	C. Mit Silbertetrafluoroborat	18
	1. Aus cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5)	18
	2. Aus trans-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5)	18
	3. Diskussion	18
IV.	Umlagerung über 8-Chlor-homotropylium-Ionen	22
	A. Ringinversion des endo-8-Chlor-homotropylium-tetrafluoroborats	22
	B. Katalyse durch cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5)	24
	C. Isomerisierung des endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloro-antimonats zur exo-Verbindung	24
	D. Epimerisierung des cis-7.8-Dichlor-cyclooctatriens-(1.3.5)	26

Seite

V. Weitere Homotropylium-Salze 31

A. exo- und endo-8-Brom-homotropylium-tetrafluroborat 31

B. exo-8-Jod-homotropylium-tetrafluoroborat 35

C. exo-8-Hydroxy-homotropylium-Ion 36

D. 1-Hydroxy-, 1-Methoxy- und 1-Phenoxy-homotropylium-Ionen 40

1. 1-Hydroxy-homotropylium-Ion 40

2. 1-Methoxy-homotropylium-Ion 43

3. 1-Phenoxy-homotropylium-Ion 45

E. exo-8-Brom-1-methoxy-homotropylium-bromid 46

F. Ionisation von 7-Brom-cyclooctatrienen-(1.3.5) in Schwefeldioxid 49

1. Homotropylium-bromid 49

2. 1-Phenyl-homotropylium-bromid 54

VI. Reaktion von Homotropylium-Ionen mit Nucleophilen 57

A. Homotropylium-Ion und Natrium-methanolat 57

B. Homotropylium-Ion und Bromidionen 59

C. 8-Chlor-homotropylium-Ionen und Methanol 63

VII. 9-Thia-bicyclo[4.2.1]nonatrien-(2.4.7)-9.9-dioxid 65

A. Darstellung und strukturelle Sicherung 66

B. Ringöffnung mit Antimonpentafluorid 71

C. Zum Bildungsmechanismus 76

VIII. Cyclooctatetraen-Derivate und Dienophile 79

A. Methoxy-cyclooctatetraen 79

1. Darstellung 79

2. Reaktion mit Maleinsäureanhydrid 80

3. Reaktion mit Tetracyanäthylen 82

4. Photoreaktion des Adduktes 61 90

B. Phenoxy-cyclooctatetraen 97

1. Darstellung 97

Seite

2. Reaktion mit Tetracyanäthylen 98

IX. Versuche zur Darstellung des Cyclooctatetraen-Dikations 106

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeines 109
A. Physikalische Messungen 109
B. Lösungsmittel 109
C. Experimentelle Technik 110
D. Darstellung und Reinigung einiger Ausgangsverbindungen 113

II. Darstellung von Cyclooctatetraen-Derivaten 115
A. cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) 115
B. trans-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) 115
C. Brom-cyclooctatetraen 115
D. Phenyl-cyclooctatetraen 115
E. 7.8-Epoxy-cyclooctatrien-(1.3.5) 116
F. Cyclooctatrien-(2.4.6)-on-(1) 117
G. 7.7-Dimethoxy-bicyclo [4.2.0] octadien-(2.4) 117
H. Methoxy-cyclooctatetraen 117
I. Phenoxy-cyclooctatetraen 118

III. Zum Mechanismus der Chlorierung von Cyclooctatetraen 119
A. Reaktionen mit Chlor und Antimonpentahalogenid 119
B. Reaktion mit Antimonpentachlorid 121
C. Reaktion des endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonats mit Chlorid-ionen 122

Seite

IV. 8-Chlor-homotropylium-Salze aus cis- und trans-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) 122
A. Mit Antimonpentachlorid 122
B. Mit Antimonpentafluorid 124
C. Mit Silbertetrafluoroborat 124

V. Reaktionskinetische Untersuchungen 128
A. Umlagerung des endo-8-Chlor-homotropylium-tetrafluoroborats in das exo-Salz 128
B. Umlagerung des endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonats in die exo-Verbindung 134
C. Epimerisierung des cis-7.8-Dichlor-cyclooctatriens-(1.3.5) 138

VI. Weitere Homotropylium-Salze 142
A. 8-Halogen-homotropylium-tetrafluoroborate 142
B. Hydroxy- und Alkoxy-homotropylium-Salze 144
C. 7-Brom-cyclooctatriene-(1.3.5) und Homotropylium-bromide 146

VII. Reaktion von Homotropylium-Ionen mit Nucleophilen 148
A. 7-Methoxy-cyclooctatrien-(1.3.5) 148
B. Reaktion des Homotropylium-Ions mit Bromid-ion 149
C. 8-Chlor-homotropylium-Ionen und Methanol 150

VIII. 9-Thia-bicyclo[4.2.1]nonatrien-(2.4.7)-9.9-dioxid 151
A. Umsetzung von Cyclooctatetraen mit Antimonpentafluorid in Schwefeldioxid 151
B. Darstellung von 9-Thia-bicyclo[4.2.1]nonatrien-(2.4.7)-9.9-dioxid 151
C. Cyclooctatetraen und Schwefeldioxid 152
D. Reaktion des Sulfons mit Antimonpentafluorid 152
E. Thermolyse des Sulfons 152

Seite

IX. Cyclooctatetraen-Derivate und Dienophile 153

A. Methoxy-cyclooctatetraen 153

1. Reaktion mit Maleinsäureanhydrid 153

2. Reaktion mit Tetracyanäthylen 155

3. Berechnung von NMR-Spektren mit LAME 156

4. Photoreaktion des Addukts 61 157

B. Phenoxy-cyclooctatetraen und Tetracyanäthylen 159

X. Versuche zur Darstellung des Cyclooctatetraen-Dikations 161

A. Aus cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) 161

B. Durch chemische Oxidation von Cyclooctatetraen 161

C. Durch elektrochemische Oxidation von Cyclooctatetraen 162

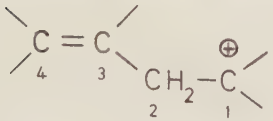
Zusammenfassung 165

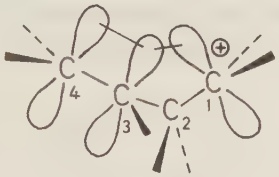
Literaturverzeichnis 168

I. Einleitung und Problemstellung

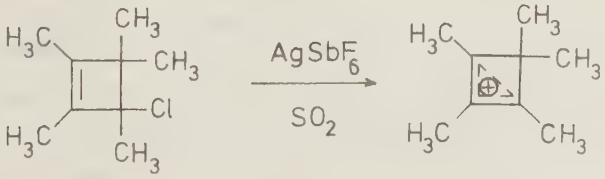
A. Darstellung und Eigenschaften von Homotropylium-Ionen

In den letzten Jahren wurde an einer Reihe von Beispielen gezeigt, daß eine konjugative Beziehung bei geeigneter sterischer Anordnung an einer Methylengruppe "vorbei" führen kann (1).



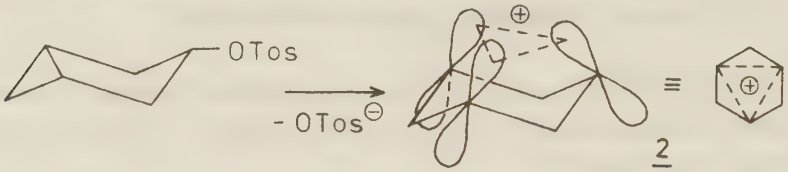


Die Wechselwirkung der π -Elektronen einer Doppelbindung mit dem leeren π -Orbital eines Carbonium-Ions, das durch ein gesättigtes C-Atom von der Doppelbindung getrennt ist, wird als Homoallyl-konjugation bezeichnet. Die dabei auftretende 1.3-Bindung liegt in ihrem Charakter zwischen einer π - und σ -Bindung (2). Eine schwache Überlappung zwischen den π -Orbitalen zweier Kohlenstoffatome ist also auch dann möglich, wenn die Atome nicht direkt durch eine σ -Bindung miteinander verknüpft sind. Wird durch eine solche Wechselwirkung durch den Raum ein cyclisch-konjugiertes System mit $(4n + 2)$ π -Elektronen erhalten, so liegt eine "homoaromatische" Verbindung vor. Das Pentamethyl-cyclobutenium-kation (1) zeigt eine deutliche 1.3-Wechselwirkung (3); hier liegt ein Homocyclopropenium-Ion vor, das mit 2 π -Elektronen eine homoaromatische Verbindung ist.



1

Im Bicyclo [3.1.0] hexyl-(3)-kation (2) sind alle drei Kohlenstiffatome, deren π -Orbitale überlappen, jeweils nicht direkt mit einer σ -Bindung verbunden. Man hat das Gerüst eines Tris-homocyclopropenium-kations (4).

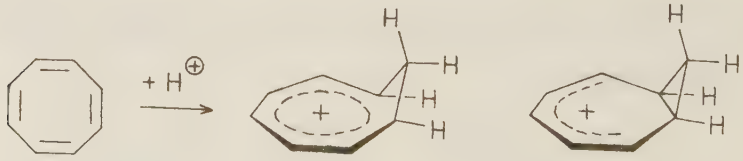


2

Führt man im Tropylium-kation (3) (6 π -Elektronen; n = 1) an Stelle einer σ -Bindung eine Methylenbrücke ein, so wird die cyclische Konjugation zwar geschwächt, geht aber nicht verloren.

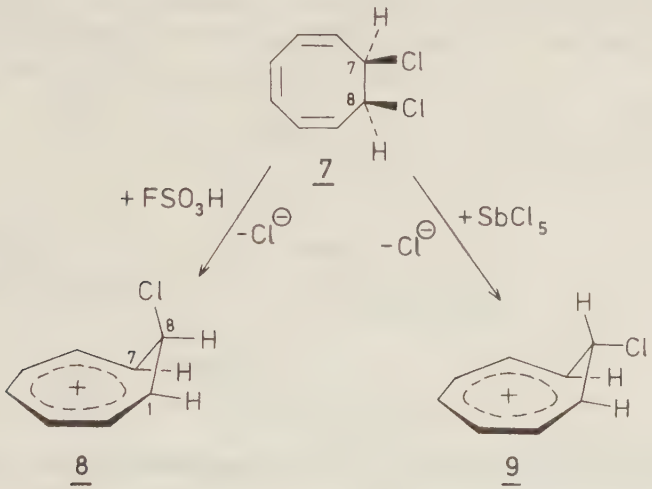
3 4

Dieses Homotropylium-Ion (4) wurde erstmals 1962 von ROSENBERG, MAHLER und PETTIT durch Protonierung von Cyclooctatetraen (5) mit starken Säuren erhalten (5). NMR- (6) und UV-Spektren (7) sprechen eindeutig für die Formulierung als Homotropylium-Ion (4) und gegen das Vorliegen eines Bicyclo [5.1.0]-octadienyl-Ions (6). Bindungswinkel und Bindungsabstände im Homotropylium-System sind von besonderem theoretischen Interesse, da aus ihnen Schlüsse auf das Ausmaß und die Auswirkung der homoaromatischen 1.7-Wechselwirkung gezogen werden könnten.



5 4 6

Wie HUISGEN und BOCHE zeigten (8), kann die Methylenbrücke in 4 auch Substituenten tragen. Aus cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7) wurden sowohl das endo- (8) als auch das exo-8-Chlor-homotropylium-Ion (9) dargestellt. Der unterschiedliche sterische Ablauf der Ionisation bei Verwendung von Antimonpentachlorid bzw. Fluorsulfonsäure war unverständlich; die Gründe für das Auftreten von 9 bzw. 8 sollten geklärt werden.

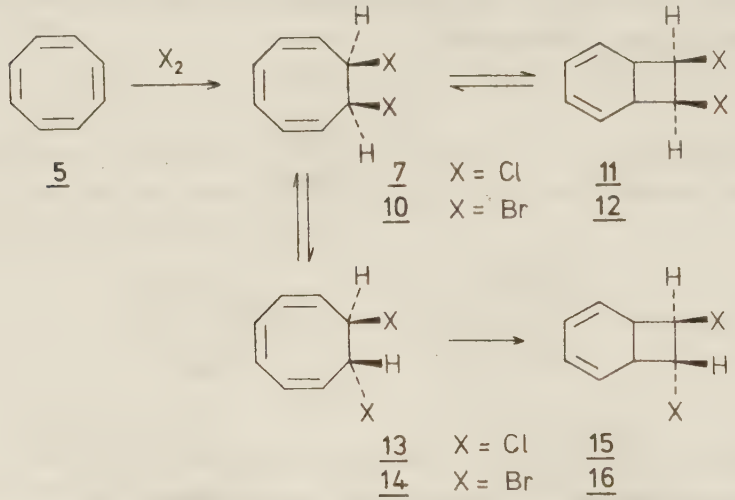


Aus der Halogen-homotropylium-Reihe war als kristalline Verbindung nur das exo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonat bekannt (8). Da es für eine eventuelle Röntgenstrukturanalyse wünschenswert war, das kleinere Tetrafluoroboratanion im Kristallgitter zu haben, suchte ich nach Darstellungsverfahren für kristallines endo- und exo-8-Chlor-homotropylium-tetrafluoroborat.

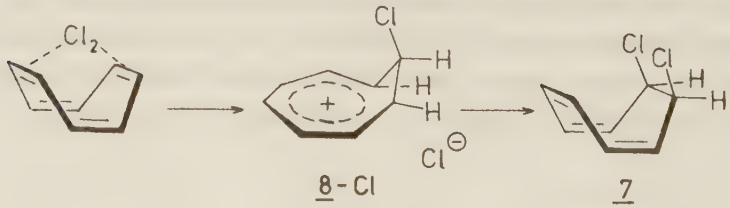
B. Halogenierung des Cyclooctatetraens

HUISGEN und Mitarbeiter zeigten, daß sowohl die Bromierung (9) als auch die Chlorierung (10) von Cyclooctatetraen (5) in einer sehr raschen, hoch-stereoselektiven Primärreaktion cis-7.8-Dihalogen-cyclooctatrien-(1.3.5) liefern. Epi-

merisierung und Valenztautomerisierung führen bei höherer Temperatur zu isomeren Verbindungen, von denen 15 und 16 die größte Stabilität besitzen. Im Fall der Chlorierung wurden alle 4 isomeren Dichloride (7, 11, 13, 15) kristallin erhalten.



Die Bildung des cis-Dichlorids 7 wurde als Zweistufenreaktion über endo-8-Chlor-homotropylium-chlorid (8-Cl) formuliert (11).

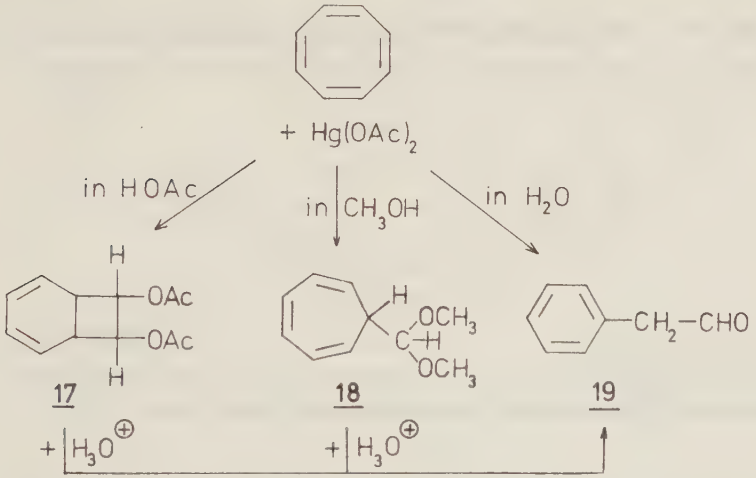


Während Schritt 2 mit 94 % Stereospezifität unabhängig durchgeführt werden konnte, fehlte es an einem geeigneten "Chlorkation"-Donator, der die Primärreaktion auf der Stufe des endo-8-Chlor-homotropylium-Ions festzuhalten gestattete.

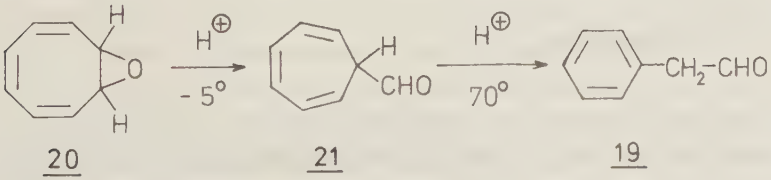
C. Umlagerungen von Cyclooctatrien-(1.3.5)-Derivaten

Durch eine Reihe von Agentien wird Cyclooctatetraen über Cyclooctatrien-(1.3.5)-Derivate in solche des 1-Methyl-cycloheptatriens-(2.4.6) und weiter in Verbindungen mit dem Phenyläthan-Gerüst umgewandelt.

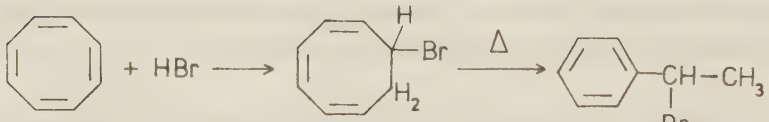
Ein Beispiel bietet die Reaktion von Cyclooctatetraen mit Quecksilberacetat, die je nach Lösungsmittel verschiedene Produkte ergab (12). Durch Behandeln mit wässriger Säure wurden 17 und 18 in 19 übergeführt.



7.8-Epoxy-cyclooctatrien-(1.3.5) (20) wandelt sich unter Säurekatalyse bei -5° in 1-Formyl-cycloheptatrien-(2.4.6) (21) um; bei 70° entsteht dagegen Phenylacetaldehyd (19) (13).



Addition von Bromwasserstoff an Cyclooctatetraen ergibt über 7-Brom-cyclooctatrien-(1.3.5) (22) (5) (1-Brom-äthyl)-benzol (23) (13).



5 22 23

Die bei diesen Umlagerungen als Zwischenstufen angenommenen Cyclooctatrienyl-Ionen (12, 13, 14) sind besser als Homotropylium-Ionen zu formulieren.

R = H, OH, HgOAc

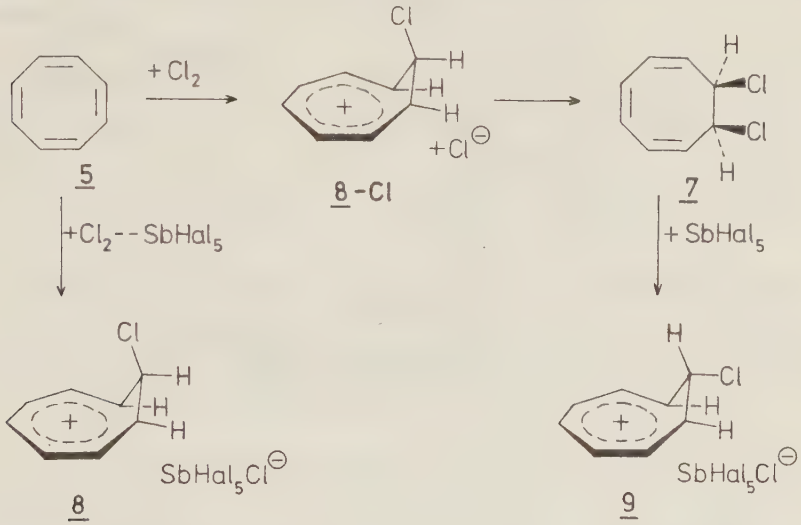
Es sollte geprüft werden, ob in vorstehenden Umlagerungen das intermediäre Auftreten von Homotropylium-Ionen nachgewiesen werden konnte.

II. Zur Chlorierung des Cyclooctatetraens

A. Der Primärschritt

Auf der Suche nach einem geeigneten Agens, das die Chlorierung des Cyclooctatetraens auf der Stufe des endo-8-Chlor-homotropylium-Ions festhält, setzte BOCHE 5 mit Mischungen aus Chlor und Antimonpentachlorid bzw. Antimon-

pentafluorid um (11). Dabei gelangte man tatsächlich zu Gemischen aus endo- und exo-8-Chlor-homotropylium-Salzen, deren Gehalt an endo-Verbindung aber maximal nur 66 % betrug. Zur Erklärung des Reaktionsgeschehens wurde angenommen, daß cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7), das aus Chlor und 5 über das endo-8-Chlor-homotropylium-chlorid (8-Cl) entsteht, mit Antimonpentahalogenid zum exo-Salz (9) reagiert, während die Bildung des endo-Salzes (8) als Produkt des Angriffs eines Chlor-Antimonpentahalogenid-Komplexes auf 5 verstanden wurde.



Eigene Versuche bestätigten die Ergebnisse von BOCHE. Beim Arbeiten mit einem 4.5-fachen molaren Überschuß an SbF_5 in Methylenchlorid bei -78° konnte der Anteil an endo-Ion 8 sogar auf 95 % gesteigert werden. Aus weiteren Experimenten ergab sich aber, daß in obigen Versuchen nicht Chlorierungen mit elementarem Chlor und einem Chlor-Antimonpentahalogenid-Komplex konkurrieren. Vielmehr ist Antimonpentachlorid allein das gesuchte ideale Chlorierungsmittel, das auf Cyclooctatetraen (5) ein Chlorkation überträgt und das so entstehende endo-8-Chlor-homotropylium-Ion (8) als Hexachloroantimonat-Salz stabilisiert, so daß die Reaktion auf der Stufe des endo-Ions 8 Halt macht. Als Chlorierungsmittel und starke LEWIS-Säure spielt das $SbCl_5$ eine einzigartige Doppelrolle.

Setzte man Cyclooctatetraen mit mehr als 2 Äquivalenten Antimonpentachlorid in Methylenchlorid bei -60° um, so fiel in 94 % Ausbeute feinkristallines endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonat (8-$SbCl_6$) aus.

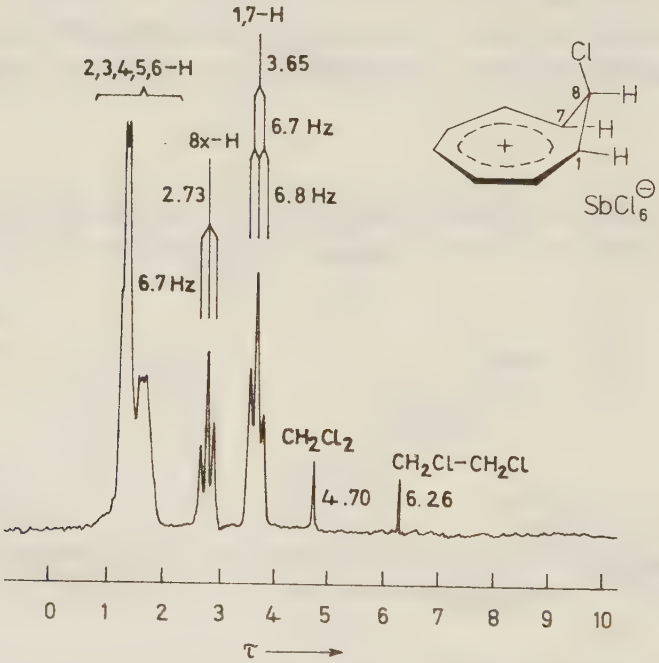


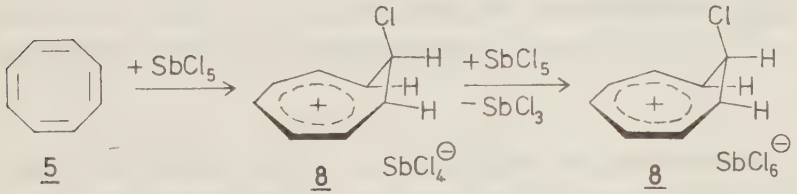
Abb. 1: ^{1}H-NMR-Spektrum von endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonat (8-$SbCl_6$) in Schwefeldioxid bei -40° (τ 4.70 internes Methylenchlorid; τ 6.26 internes 1.2-Dichloräthan als Standard)

Das bei -40° aufgenommene Kernresonanzspektrum einer Lösung des kristallinen Salzes in flüssigem Schwefeldioxid zeigt die Protonen 2- bis 6-H als Multiplett bei τ 1.0 - 1.9, das exo-ständige Proton 8 x - H bei 2.73 als Triplett mit der Kopplungskonstante $J_{1,8x} = J_{7,8x} = 6.7$ Hz und die Protonen 1- und 7-H bei 3.65 als Doppeldublett mit $J_{1,2} \approx J_{1,8x} \approx 6.8$ Hz. Die Kopplungskonstanten wur-

den aus 5-fach gedehnten Teilspektren entnommen.

Der aromatische Ringstrom verschiebt das exo-8-H stark zu tiefem Feld; der niedrige τ -Wert der Protonen 1- und 7-H zeigt das Fehlen eines Cyclopropanringes, d. h. einer σ -Bindung zwischen C-1 und C-7 an. Die Signale des exo-8-Chlor-homotropylium-Ions waren nicht nachweisbar. Bei einem Gehalt von 2-3 % hätten sie auftreten müssen, so daß die Angabe $\geq$ 97 % Stereoselektivität für die Umsetzung des Cyclooctatetraens mit Antimonpentachlorid berechtigt erscheint.

Zur quantitativen Überführung von Cyclooctatetraen (5) in das endo-Ion 8-$SbCl_6$ sind zwei Moläquivalente Antimonpentachlorid nötig, wie die Umsetzung von 5 mit der 1.2-fachen molaren Menge an $SbCl_5$ in Schwefeldioxid bei -55° lehrte: Das von der Reaktionsmischung bei -40° aufgenommene NMR-Spektrum zeigte, daß nur 60 % 5 zum endo-Ion 8-$SbCl_6$ abreagiert hatten, während 40 % 5 (τ 4.24) unverändert geblieben sind (Abb. 2). Das erste Moläquivalent Antimonpentachlorid überträgt ein Chlorkation auf 5, wobei es in Sb (III) im Tetrachloroantimonat-Ion übergeht; ein zweites Moläquivalent verdrängt Antimontrichlorid aus dem Tetrachloroantimonat-Ion unter Bildung des Hexachloroantimonat-Ions.



Aus der unvollständigen Reaktion von 5 mit 1.2 Moläquivalenten $SbCl_5$ folgt, daß der zweite Schritt schneller als der erste ist.

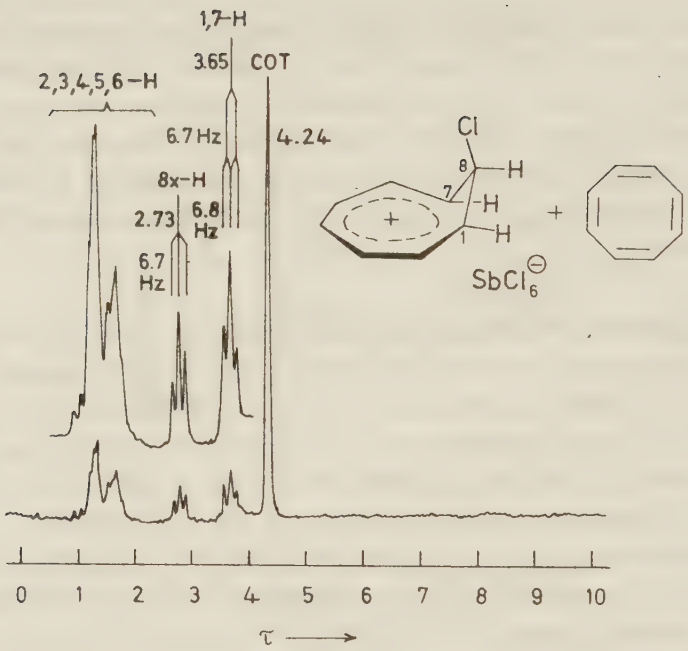


Abb. 2: ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 2.21 mMol Cyclooctatetraen (5) mit 2.68 mMol Antimonpentachlorid in 3 ccm Schwefeldioxid bei -40°

Antimonpentafluorid geht mit Chlor oder chlorhaltigen Lösungsmitteln unter Fluor-Chlor-Austausch in Verbindungen über, die mit Cyclooctatetraen ebenfalls das endo-8-Chlor-homotropylium-Ion liefern.

Inzwischen wurde von SZWARC und Mitarbeitern festgestellt, daß Antimonpentachlorid auf 1.1-Bis(4-methoxy-phenyl)-äthylen ebenfalls formal ein Chlorkation überträgt (15). Auch an die Verwendung von $SbCl_5$ als elektrophiles Chlorierungsmittel für Aromaten sei erinnert (16).

B. Sterischer Ablauf der nucleophilen Chlorid-Addition

Umsetzung einer Lösung von endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonat in Schwefeldioxyd bei -50°C mit Tetramethylammonium-chlorid lieferte stereoselektiv cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7).

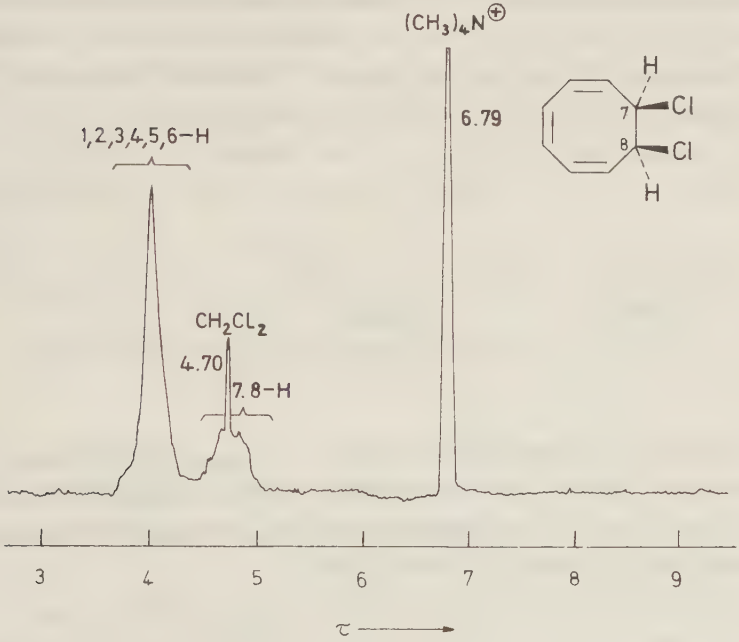
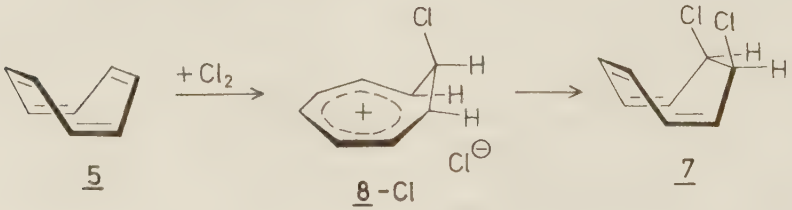


Abb. 3: ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonat mit Tetramethylammonium-chlorid in Schwefeldioxid bei -40°C (τ 4.70 internes Methylenchlorid)

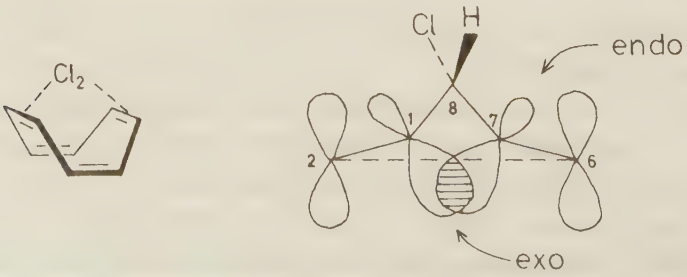
Das NMR-Spektrum (Abb. 3) zeigt neben dem Singulett des Tetramethyl-ammonium-Ions bei τ 6.79 und dem Singulett bei τ 4.70 für Methylenchlorid (als internen

Standard) bei 4.00 die breite Bande der 6 olefinischen Protonen (1- bis 6-H) und bei 4.83 die Absorption des 7- und 8-H des cis-Dichlorids 7. Insbesondere ist bemerkenswert, daß bei τ 5.26 - hier absorbieren 7- und 8-H des trans-7.8-Dichlor-cyclooctatriens-(1.3.5) (13) - keine Absorption festzustellen ist. Die Reaktion des endo-Salzes 8-$SbCl_6$ mit Chlorid-ionen führt also innerhalb der Nachweisgrenze des NMR-Spektrometers (hier 2-3 %) stereospezifisch zum cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5). Die von BOCHE (11) bei der Umsetzung in Fluorsulfonsäure beobachteten 6 % trans-Verbindung 13 traten hier nicht auf und sind wahrscheinlich dort thermodynamisch bedingt. Die cis-Chlorierung des Cyclooctatetraens ist also die Folge zweier Reaktionsschritte, die jeweils mit mehr als 97 % Stereoselektivität ablaufen.



5 8-Cl 7

Die große Bevorzugung des endo-Angriffs (5 ⟶ 8) - die Protonierung (5 ⟶ 4) ist weniger selektiv - geht wahrscheinlich auf eine vorgelagerte Komplexbildung des Chlors bzw. Antimonpentachlorids mit gegenüberstehenden Doppelbindungen der Cyclooctatetraen-Wanne zurück.



Der endo-Angriff eines Chlorid-ions auf 8 ist bei Betrachtung von Molekülmodellen zu verstehen. Wie obige Skizze zum Ausdruck bringen soll, liegen die C-Atome 1 und 7 etwas über der von den C-Atomen 2-6 gestellten Ringebene. Die π-Orbitale an C-1 und C-7 stehen daher nicht parallel zu denen von C-2 bis C-6. Die Schrägstellung ermöglicht eine σ-Überlappung unterhalb der Ringebene, ohne daß die π-Bindung der 1- und 7-Orbitale im Rahmen der homoaromatischen π-Wolke aufgehoben wäre. Es kommt hier gut zum Ausdruck, daß die Wechselwirkung zwischen 1- und 7-Position in ihrem Charakter zwischen einer π- und σ-Bindung liegt.
Der zusätzliche σ-Anteil der 1.7-Bindung durch die unteren Halborbitale führt dazu, daß die oberen Halborbitale eine geringere Elektronendichte besitzen. Die Elektrophilie des Carbonium-Ions erreicht daher hier das Maximum. Dies ist die Ursache für den bevorzugten endo-7-Angriff nucleophiler Agentien.

III. Darstellung weiterer 8-Chlor-homotropylium-Salze

A. Mit Antimonpentachlorid

1. Aus cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5)

Beim Zutropfen einer Lösung von Antimonpentachlorid zu cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7) in Methylenchlorid fällt exo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonat (9-$SbCl_6$) in 95 % Ausbeute an (8).

Im NMR-Spektrum von 9-$SbCl_6$ (Abb. 4) absorbieren die 1- und 7-Protonen als Dublett eines Dubletts bei τ 3.13 ($J_{1,2} \approx J_{1,8n} \approx 8.3$ Hz) und das endoständige 8n-H bei 8.51 als Triplett mit $J_{1,8n} = J_{7,8n} = 8.2$ Hz. Durch den homoaromatischen Ringstrom wird das endo-8-H stark abgeschirmt und absorbiert bei hohem Feld (τ 8.51). Das exo-Proton 8x-H des endo-8-Chlor-

Salzes 8-$SbCl_6$ erscheint bei τ 2.73; die vor allem durch den homoaromatischen Ringstrom verursachte Differenz der chemischen Verschiebungen dieser beiden 8-Protonen beträgt 5.78 ppm!

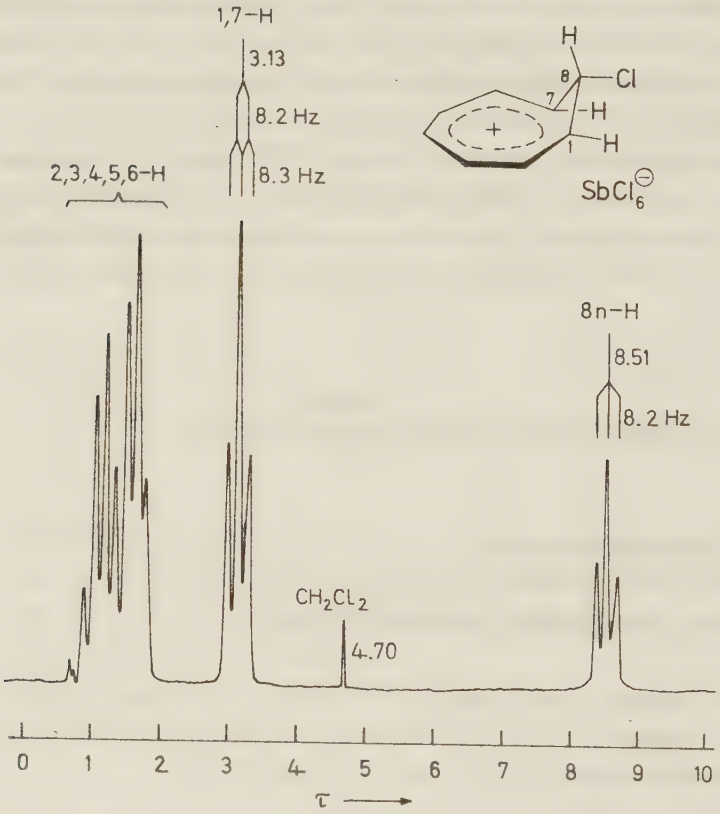


Abb. 4: ^{1}H-NMR-Spektrum von exo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonat (9-$SbCl_6$) in Schwefeldioxid bei -40° (τ 4.70 internes Methylenchlorid)

Es wurde festgestellt, daß sich endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonat leicht in das exo-Salz 9-$SbCl_6$ umlagert (S. 24) und daß diese Umlagerung stark von cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7) beschleunigt wird (S. 24). Beim Zutropfen von Antimonpentachlorid zur Lösung von 7 muß demnach das thermodynamisch stabilere Produkt 9-$SbCl_6$ entstehen, da bis zum Schluß der Reaktion überschüssiges 7 vorliegt. Um nun zu prüfen, ob die Chlorid-ion-Abspaltung bei nur geringer Stationärkonzentration an 7 zu anderem sterischen Ablauf führt, wurde die Zutropfweise umgekehrt: Antimonpentachlorid wurde in Methylenchlorid vorgelegt und die Lösung von 7 in Methylenchlorid langsam zugetropft. Auch hier ergab sich nur das exo-Salz 9-$SbCl_6$. In flüssigem Schwefeldioxid als Reaktionsmedium entstand ebenfalls 9-$SbCl_6$; allerdings wurde in einigen Versuchen ein Anteil von 10-20 % der endo-Verbindung 8-$SbCl_6$ gefunden.

Das Bild änderte sich in Chloroform als Lösungsmittel. Hier erhielt man ein 50 : 50 Gemisch aus endo- und exo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonat (8- und 9-$SbCl_6$). Zweimaliges Wiederholen des Versuchs bestätigte dieses Ergebnis.

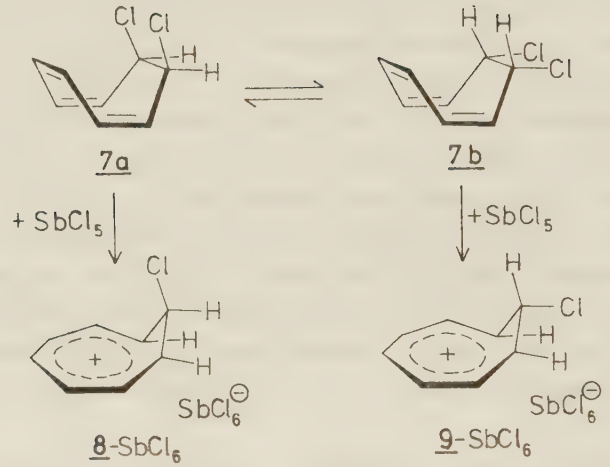
2. Aus trans-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5)

Antimonpentachlorid lieferte mit trans-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (13) - auch in Chloroform - nur exo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonat (9-$SbCl_6$).

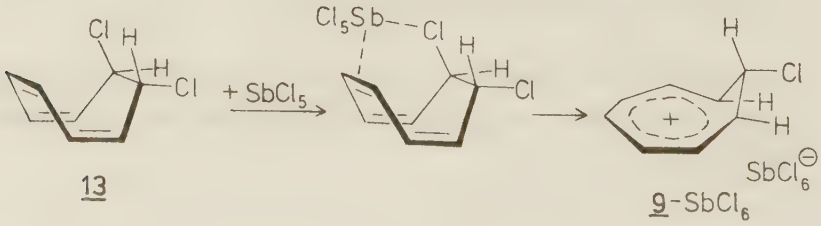
3. Diskussion

Laut NMR-Spektrum liegt das cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7) als Gemisch der endo-cis- und exo-cis-Konformeren (7a und 7b) im ungefähren Verhältnis 1 : 1 (54 : 46) vor (10). Antimonpentachlorid scheint nun aus beiden Konformeren - zumindest in Chloroform - so schnell Chlorid-ionen abzulösen, daß beide Cyclooctatrien-(1.3.5)-Wannen in das Homotropylium-Gerüst

übergehen können.



Werden dem Antimonpentachlorid aber wie beim trans-7.8-Dichlor-cycloocta-trien-(1.3.5) (13) endo- und exo-ständiges Chlor gleichzeitig angeboten, so wird bevorzugt endo-ständiges Chlor abgespalten, so daß sich das exo-8-Chlor-homo-tropylium-Ion (9) bildet.



Die Annäherung der Lewis-Säure Antimonpentachlorid wird möglicherweise durch Komplexierung mit der 3.4-Doppelbindung von der endo-Seite her begünstigt (vgl. die Bildung von 8-$SbCl_6$ aus 5 und $SbCl_5$, S. 12). Die unterschiedlichen Ergebnisse in Chloroform einerseits und Methylenchlorid oder Schwefeldioxid andererseits sind problematisch und seien kurz kommentiert.

1. Eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen 7a und 7b auf die Seite der exo-Form 7b in Methylenchlorid und Schwefeldioxid scheidet aus; denn das von mir in SO_2 bestimmte Gleichgewicht zeigt ebenfalls ein Verhältnis von 1 : 1 (51.5 : 48.5).

2. Wäre die Reaktion in Methylenchlorid und Schwefeldioxid verlangsamt, so müßte endo-8-Chlor-Salz 8-$SbCl_6$ entstehen, da, wie das Verhalten von 13 lehrt, bevorzugt endo-ständiges Chlor abgespalten wird.

3. Auch die Möglichkeit, daß aus Methylenchlorid bzw. Schwefeldioxid und Antimonpentachlorid ein Katalysator entsteht, der die Umlagerung von 8-$SbCl_6$ in 9-$SbCl_6$ stark beschleunigt, scheidet als Erklärung aus. Die Umsetzung von Cyclooctatetraen mit Antimonpentachlorid in Methylenchlorid oder Schwefeldioxid liefert nämlich endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonat (8-$SbCl_6$), ein Zeichen, daß in diesen Lösungsmitteln 8-$SbCl_6$ entstehen kann.

4. Auf S. 24 wird gezeigt, daß 7 die Umlagerung von 8 in 9 stark beschleunigt. Wahrscheinlich läuft diese katalysierte Umlagerung an der Eintropfstelle ab, so daß das teilweise entstehende 8 sofort in 9 umgewandelt wird. Eine Stütze dafür bietet die Tatsache, daß die 8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonate in Schwefeldioxid und, wenn auch weniger, in Methylenchlorid löslich sind, während sie in Chloroform praktisch unlöslich sind und somit 8-$SbCl_6$ dort der katalysierten Umlagerung zu 9-$SbCl_6$ entzogen wird. Die geringen Mengen an 8-$SbCl_6$, die auch beim Arbeiten in Schwefeldioxid gelegentlich beobachtet wurden, zeigen, daß auch in diesem Lösungsmittel die Kristallisationsgrenze von 8-$SbCl_6$ erreicht werden kann, bevor die Umwandlung in 9-$SbCl_6$ vollständig ist.

B. Mit Antimonpentafluorid

Während die Reaktion von Antimonpentafluorid mit cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7) in Schwefeldioxid ein Gemisch von endo- und exo-8-Chlor-homotropylium-Ion (8 und 9) im Verhältnis 15 : 85 lieferte, entstand in Sulfurylchloridfluorid als Lösungsmittel ein 1 : 1-Gemisch. Antimonpentafluorid

vermag also sowohl aus 7a als auch aus 7b ein Chlorid-ion abzulösen.

C. Mit Silbertetrafluoroborat

1. Aus cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7)

Bei der Zugabe von Silbertetrafluoroborat zu 7 in Schwefeldioxid oder 1.2-Dichlor-äthan entstand exo-8-Chlor-homotropylium-tetrafluoroborat (9-BF_4).

Das NMR-Spektrum (Abb. 5) ist dem des Hexachloroantimonat (9-$SbCl_6$) (Abb. 4) so ähnlich, daß die Strukturzuordnung offensichtlich ist.
Beim Vorlegen von Silbertetrafluoroborat und Zutropfen der Lösung von 7 in Schwefeldioxid oder 1.2-Dichloräthan trat bei Einsatz äquimolarer Mengen immer nur 9-BF_4 auf. Erst als ein Überschuß an Silbertetrafluoroborat vorgelegt wurde, war ein steigender Anteil an endo-Salz 8-BF_4 festzustellen. Wurden mindestens 2 Moläquivalente Silbertetrafluoroborat eingesetzt, so bildete sich reines 8-BF_4; der Gehalt an 9-BF_4 lag unter der Nachweisgrenze des NMR-Spektrometers (ca. 3 %). Die Struktur folgt aus dem hohen Maß an Übereinstimmung zwischen dem NMR-Spektrum des Produkts (Abb. 6) und demjenigen des Hexachloroantimonats 8-$SbCl_6$ (Abb. 1).

2. Aus trans-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (13)

Wurde 13 mit Silbertetrafluoroborat unter Versuchsbedingungen umgesetzt, unter denen 7 endo-8-Chlor-Salz 8-BF_4 ergab, so entstand hier exo-8-Chlor-homotropylium-tetrafluoroborat (9-BF_4).

3. Diskussion

Silbertetrafluoroborat spaltet - wie Antimonpentachlorid - aus trans-7.8-Di-

chlor-cyclooctatrien-(1.3.5) bevorzugt das endo-ständige Chlor ab. Auch die Annäherung von Ag^+ scheint also, durch die 3.4-Doppelbindung begünstigt, von der endo-Seite her zu erfolgen.

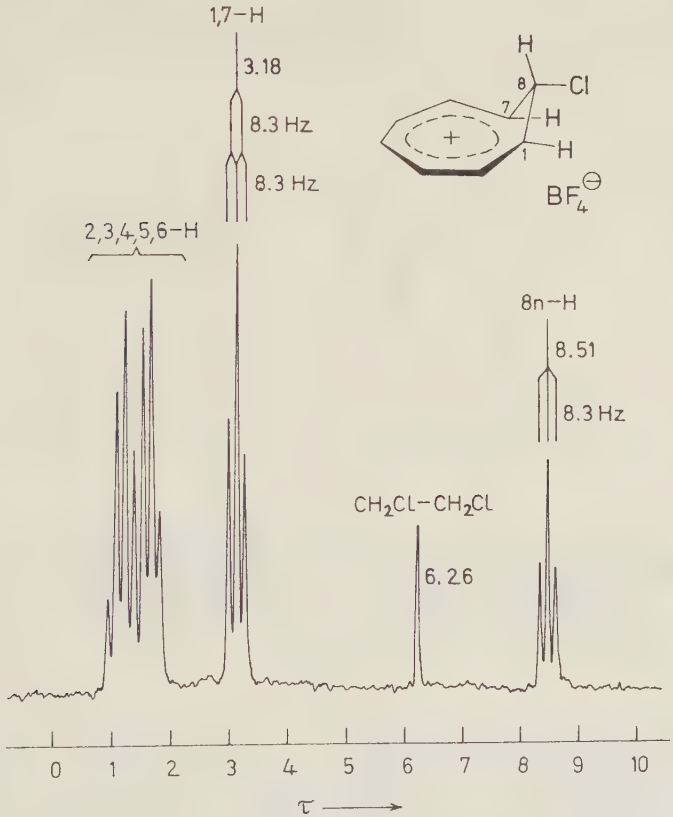


Abb. 5: ^{1}H-NMR-Spektrum von exo-8-Chlor-homotropylium-tetrafluoroborat (9-BF_4) in Schwefeldioxid bei -40° (τ 6.26 internes 1.2-Dichloräthan)

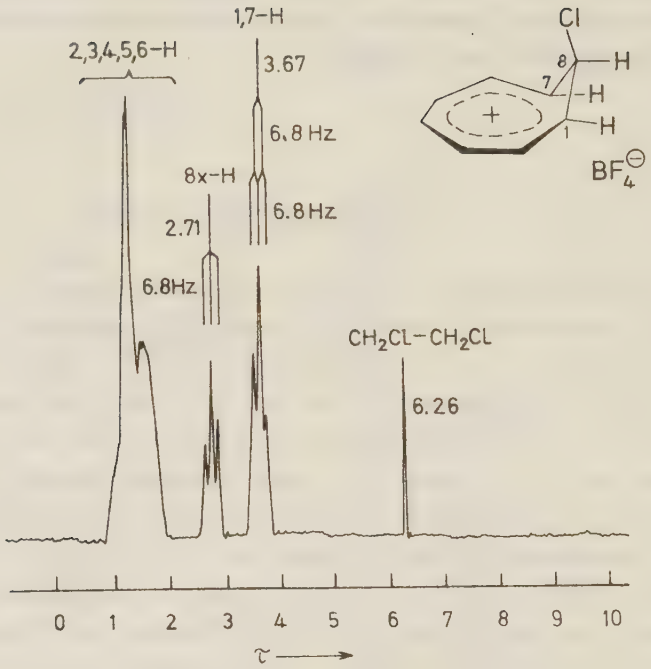
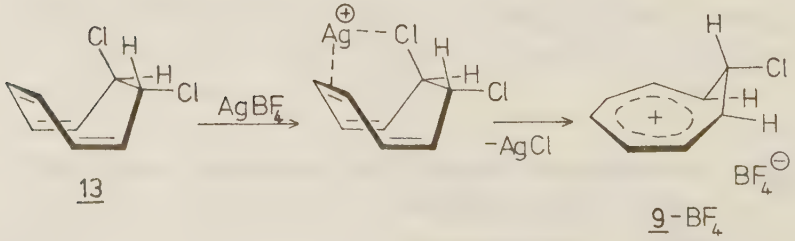


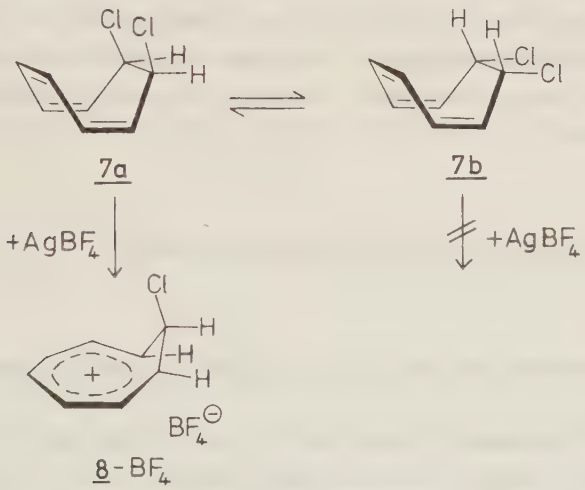
Abb. 6: ^{1}H-NMR-Spektrum des endo-8-Chlor-homotropylium-tetrafluoroborats (8-BF_4) in Schwefeldioxid bei -40° (τ 6.26 internes 1.2-Dichloräthan)



13

9-BF_4

Während Antimonpentachlorid mit beiden Konformeren des cis-7.8-Dichlor-cyclooctatriens-(1.3.5) (7) reagiert, scheint sich Silbertetrafluoroborat nur mit dem endo-cis-Konformeren 7a umzusetzen und so im kinetischen Reaktionsabschluß das endo-8-Chlor-homotropylium-tetrafluoroborat (8-BF_4) zu liefern. Nur bei 7a ist ein Angriff des Silber-ions von der endo-Seite her möglich. Vielleicht ist die geringere LEWIS-Acidität des Silber-ions, verglichen mit Antimonpentachlorid, für die höhere Spezifität verantwortlich. Eine entsprechende Ursache dürfte die Bildung von 8-FSO_3 aus 7 mit Fluorsulfonsäure (8) haben.



Warum wurde reines 8BF_4 aus 7 nur mit mindestens zwei Moläquivalenten Silbertetrafluoroborat erhalten? Wahrscheinlich geht der Abspaltung des Chlorid-ions erst eine Komplexbildung des cis-7.8-Dichlor-cyclooctatriens-(1.3.5) mit Silbertetrafluoroborat voraus. Es ist ja eine größere Zahl von Komplexen des Silber-ions mit Cyclooctatetraenen und Cyclooctatrienen-(1.3.5) bekannt.

Erst das zweite Mol Silbertetrafluoroborat wäre dann für die Chlorid-ionen-

Ablösung verantwortlich, wobei hier bevorzugt der Komplex von 7a reagiert.

Die Anteile an exo-8-Chlor-Salz 9-BF_4, die bei Anwendung eines geringeren Überschusses an $AgBF_4$ oder beim Vorlegen von 7 entstehen, sind auf thermodynamischen Reaktionsabschluß zurückzuführen. 7 katalysiert nämlich die Umlagerung von 8-BF_4 in 9-BF_4 stark (S. 24).
Es stehen nun Darstellungsverfahren für endo- und exo-8-Chlor-homotropylium-tetrafluoroborat zur Verfügung. Beide Salze sind in Schwefeldioxid gut löslich, werden aber durch Chloroform-Zugabe ausgefällt. Wird das Chloroform gut dosiert und die Mischung langsam auf -70° abgekühlt, so treten beide Salze wohlkristallin auf. Die niedrigen Zersetzungspunkte der Salze würden besondere Vorsichtsmaßnahmen - erniedrigte Temperaturen und natürlich vollkommenen Luft- und Feuchtigkeitsausschluß - bei einer Röntgenstrukturaufnahme erfordern.

IV. Umlagerungen über 8-Chlor-homotropylium-Ionen

A. Ringinversion des endo-8-Chlor-homotropylium-tetrafluoroborats

Aus den Umsetzungen von Silbertetrafluoroborat mit dem cis-Dichlorid 7 war zu ersehen, daß exo-8-Chlor-homotropylium-tetrafluoroborat (9-BF_4) das stabilere Isomere ist. Das endo-8-Chlor-Salz 8-BF_4 ging beim mehrstündigen Aufbewahren in Schwefeldioxid bei Raumtemperatur quantitativ in die exo-Verbindung 9-BF_4 über. Neben 9-BF_4 war 8-BF_4 nicht mehr nachweisbar.

Eine kinetische Verfolgung der Umlagerung mit NMR-Konzentrationsbestimmung zeigte, daß die Reaktion nach dem Gesetz der ersten Ordnung ablief. Die Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1: RG-Konstanten der Umlagerung von 8-BF_4 in 9-BF_4 in Schwefeldioxid

Temperatur (^oC)	$10^4 \cdot k_1$ (Sec^{-1})	Halbwertszeit (Min)	Messung bis % Umsatz
+ 15.1	1.24	94	77
+ 22.3	3.36	34	81
+ 25.2	5.91	19.6	79
+ 30.0	9.89	11.8	78
+ 36.9	21.9	5.25	73

Die Aktivierungsparameter nach ARRHENIUS und EYRING wurden mit dem Computer-Programm ARHEY[a] berechnet:

$E_A = 23.5 \pm 0.9$ (kcal/Mol) $\quad \Delta H^{\neq} = 22.9 \pm 0.9$ (kcal/Mol)

log A = 13.9 ± 0.7 $\quad \Delta S^{\neq} = 3.2 \pm 2.9$ (Clausius)

bei + 15°: $\quad \Delta G^{\neq} = 22.0$ (kcal/Mol)

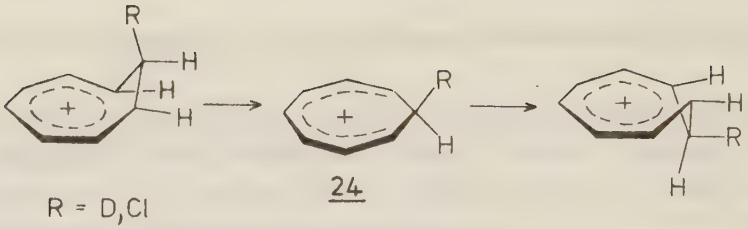
WINSTEIN, KREITER und BRAUMAN ermittelten für die Umwandlung des endo-8-Deuterio-homotropylium-deuterosulfonats in das exo-Isomere in Deuteroschwefelsäure eine freie Aktivierungsenthalpie von 22.3 kcal/Mol bei 32°C (7).

BOCHE, HECHTL, HUBER und HUISGEN (8) fanden für die Umlagerung des endo-8-Chlor-homotropylium-fluorsulfonats (nicht isoliert, sondern in situ aus 7 hergestellt) in Fluorsulfonsäure $\Delta H^{\neq} = 23.7$ kcal/Mol und $\Delta S^{\neq} = +3.8$ Clausius.

Die gute Übereinstimmung der oben gemessenen Aktivierungsparameter mit den Werten der Literatur (7, 8) legt für alle drei Reaktionen den gleichen Mechanismus nahe. Dieser besteht wohl im Durchschwingen des sp^3-Zentrums über ein vermutlich planares Cyclooctatrienyl-kation 24. In 24 ist die homoaromatische Mesomerieenergie nahezu auf Null gesunken.

---

a) Herrn Dr. R. KNORR danke ich für die Überlassung des Programms



24

B. Katalyse durch cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7)

Aus den wechselnden Verhältnissen von 8- und 9-BF_4 bei der Umsetzung des cis-Dichlorids 7 mit Silbertetrafluoroborat wurde auf einen beschleunigenden Einfluß von 7 auf die endo-exo-Umlagerung geschlossen. Diese Katalyse ließ sich direkt nachweisen: 30 Mol-% 7 wandelten ein 70 : 30 Gemisch aus 8- und 9-BF_4 in 5 Min. bei -40° quantitativ in reines 9-BF_4 um.
Dies macht verständlich, daß man bei der Umsetzung von 7 mit Silbertetrafluoroborat oder Antimonpentachlorid peinlichst einen Überschuß von 7 - und sei er auch nur kurzzeitig - vermeiden muß, wenn man die kinetisch determinierten Produkte 8-BF_4 bzw. 8-$SbCl_6$ erhalten möchte. Der beschleunigende Einfluß von 7 auf die Umlagerung 8 → 9 dürfte in der Übertragung eines Chlorid-ions bestehen, bei der 9 entsteht und 7 zurückgebildet wird.

C. Isomerisierung des endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonats (8-$SbCl_6$) zur exo-Verbindung 9-$SbCl_6$

Bei der Aufnahme von NMR-Spektren des endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonats (8-$SbCl_6$) in Schwefeldioxid wurde festgestellt, daß ziemlich rasch auch die Linien des exo-Ions 9 auftraten. So war nach 2 Stunden bei 0° quantitativ die exo-Verbindung entstanden. Diese im Vergleich mit dem Fluoroborat 8-BF_4 viel raschere Umlagerung (vgl. S. 23) regte zur kinetischen Untersuchung an.

Auch hier ist das exo-Salz 9-$SbCl_6$ das thermodynamisch stabilere Isomere; im Gleichgewicht ließ sich keine endo-Verbindung 8-$SbCl_6$ nachweisen ($\leq 2\,\%$). Die Umlagerung verläuft nach dem Gesetz der ersten Ordnung; Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten sind in der Tab. 2 enthalten.

Tab. 2: RG-Konstanten der Umlagerung von 8-$SbCl_6$ in 9-$SbCl_6$ in Schwefeldioxid

Temperatur (^oC)	$10^5 \cdot k_1$ (Sec^{-1})	Halbwertszeit (Min)	Messung bis % Umsatz
- 14.5	3.81	306	80
- 12.0	5.28	218	73
- 6.5	10.9	107	85
- 0.5	24.2	48	82
+ 3.0	39.2	28	78

Die Aktivierungsparameter nach ARRHENIUS und EYRING wurden mit dem Computer-Programm ARHEY berechnet.

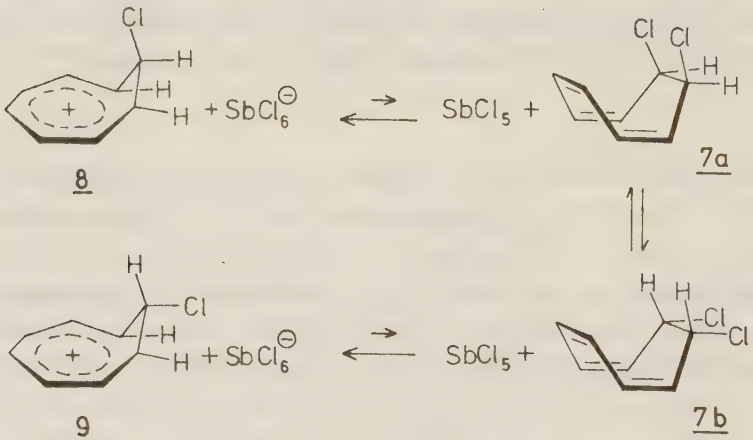
$E_A = 18.9 \pm 0.9$ (kcal/Mol) $\qquad \Delta H^{\neq} = 18.3 \pm 0.9$ (kcal/Mol)

$\log A = 12.5 \pm 0.7$ $\qquad \Delta S^{\neq} = -3.1 \pm 3.2$ (Clausius)

bei -15^o: $\Delta G^{\neq} = 19.1$ (kcal/Mol)

Die endo $\longrightarrow$ exo-Umlagerung ist beim Hexachloroantimonat bei 15^o etwa 13 mal schneller als beim Tetrafluoroborat, einem $\Delta\Delta G^{\neq} = 2.9$ kcal/Mol entsprechend. Die vorstehenden Ausführungen erlauben es, auch dem $SbCl_6^-$-Anion eine Katalysator-, d. h. eine Chlorid-ion-Überträgerfunktion zuzuschreiben. Bedenkt man, daß 8 mit Chlorid-ionen zu 7 reagiert (S. 11) und daß 7 mit Antimonpentachlorid ein 1 : 1-Gemisch an 8- und 9-$SbCl_6$ liefert (S. 15), so läßt sich ein

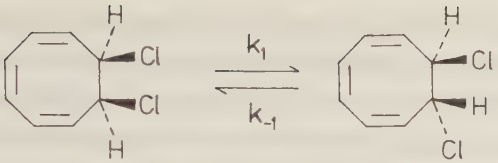
vernünftiges Reaktionsschema für die Mitwirkung des Anions konstruieren.



Normalerweise zeigen Reaktionen entgegengesetzt geladener Ionen, bei denen ungeladene Produkte entstehen, positive Aktivierungsentropien. Vermutlich wird dieser Effekt durch den Verlust translatorischer Freiheitsgrade im Übergangskomplex hier überkompensiert.

D. Epimerisierung des cis-7.8-Dichlor-cyclooctatriens-(1.3.5) (7)

Das cis-Dichlorid 7 lagert sich in Tetrachlorkohlenstoff bei heterogener Katalyse mit saurem Aluminiumoxid in die trans-Verbindung 13 um (10). Diese Epimerisierung wurde in flüssigem Schwefeldioxid auch unkatalysiert in homogener Lösung erreicht. Die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht aus 7 und 13, dessen Lage in Schwefeldioxid und Tetrachlorkohlenstoff praktisch gleich ist. Eine kinetische Studie der Epimerisierung mit NMR-spektroskopischer Konzentrationsbestimmung lieferte die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion (Tab. 3).



7 13

Tab. 3: Gleichgewichtslage und RG-Konstanten der Epimerisierung von 7 in 13 in Schwefeldioxid

Temperatur (°C)	Gleichgewichtskonzentration an 7	$10^4 \cdot (k_1 + k_{-1})$ (Sec^{-1})	$10^4 \cdot k_1$ (Sec^{-1})	$10^4 \cdot k_{-1}$ (Sec^{-1})
- 22.0	34.1 %	4.7	3.11	1.59
- 17.0	34.9 %	7.9	5.15	2.75
- 12.5	35.7 %	12.0	7.72	4.28
- 7.5	36.5 %	19.2	12.2	7.0

Die Aktivierungsparameter für k_1 wurden mit dem Computer-Programm ARHEY berechnet:

$E_A = 12.5 \pm 0.8$ (kcal/Mol) $\quad \Delta H^{\ddagger} = 12.0 \pm 0.8$ (kcal/Mol)

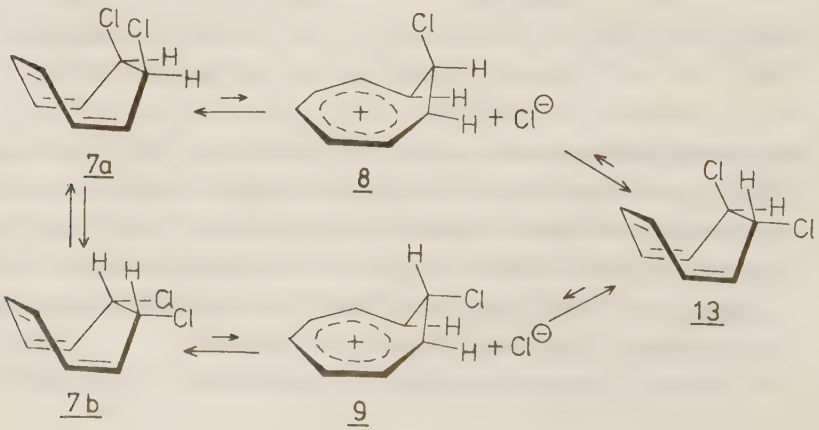
$\log A = 7.3 \pm 0.7$ $\quad \Delta S^{\ddagger} = -26.7 \pm 3.0$ (Clausius)

bei -15°: $\Delta G^{\ddagger} = 18.8$ (kcal/Mol)

Die geringe Aktivierungsenergie der Reaktion ist um so bemerkenswerter, als 7 und 13 keine echten Allylchloride sind; der durch die relativ starre Wanne erzwungene räumliche Bau vermindert die Mesomerie eines eventuellen Allylkations wohl auf Null. Außer bei der analogen Umlagerung des cis-Dibromids 10 in die trans-Verbindung 14 (9) wurden ähnlich leichte Epimerisierungen von vicinalen Dihalogeniden meines Wissens nie beobachtet.

Der Wechsel von Tetrachlorkohlenstoff zu Schwefeldioxid als Lösungsmittel

bringt die cis-trans-Isomerisierung von 7 in Gang. Der einleitende Reaktionsschritt, der sich in Tetrachlorkohlenstoff nur an der Oberfläche des polaren Aluminiumoxids abspielen konnte, tritt im polaren Schwefeldioxid in homogener Lösung ein. Aus dem Vorhergehenden darf man annehmen, daß dieser Schritt die Ionisation von 7 in ein 8-Chlor-homotropylium-Kation und ein Chlorid-anion ist. Anschließend rekombinieren diese beiden Ionen wieder; ein Vorgang, der schnell ablaufen muß, da im NMR-Spektrum die Signale eines 8-Chlor-homotropylium-Ions nicht festzustellen sind (≤ 1 %).
Für einen Übergangszustand mit Ladungstrennung spricht die gefundene stark negative Aktivierungsentropie: Die sich bildenden Ionen haben eine Elektrostriktion der Lösungsmittelmoleküle zur Folge. Die Erhöhung des Ordnungszustandes drückt sich in einer Entropieabnahme aus.
Da als Ergebnis eine cis-trans-Isomerisierung stattfindet, muß mindestens einem der beiden Schritte - Ionisation oder Ionenrekombination - nur begrenzte Stereospezifität zukommen. Da das gleiche Energieprofil benutzt wird, erstreckt sich der Spezifitätsmangel vermutlich auf beide Schritte. Es wurde bereits gezeigt, daß das endo-8-Chlor-homotropylium-Ion (8) mit Chloridion 7 (S. 11) und das exo-Ion 9 mit Chlorid-ion 13 ergibt (11). Beide Reaktionen erwiesen sich mit der durch das NMR-Spektrometer zu erreichenden Genauigkeit (≥ 97 %) als sterospezifisch. Es läßt sich folgendes Schema konstruieren:



Betrachtet man die Verhältnisse an Hand des Energie-Diagramms der Abb. 7, so sieht man, daß Ionisation und Ionenrekombination prinzipiell nicht völlig stereospezifisch ablaufen; das Ausmaß der Bevorzugung einer sterischen Richtung wird durch den Energie-Unterschied der Aktivierungsberge vorgegeben.

Da ein exo-Angriff auf 8 oder 9 NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar ist (≤ 3 %) (bei -70°) ist er um mindestens 1.5 kcal/Mol energetisch benachteiligt.
Da neben dem thermodynamisch bevorzugten 9 selbst bei Raumtemperatur kein 8 mehr im Gleichgewicht gefunden wurde, muß 9 um mindestens 2 kcal/Mol stabiler sein (Nachweisgrenze 3 %). In Lösungen von 7 und 13 in Schwefeldioxid wurde im NMR-Spektrum auch bei höchster Verstärkung (Nachweisgrenze 1 %) kein 8-Chlor-homotropylium-Ion gefunden; 8-Cl und 9-Cl sind also um wenigstens 2.3 kcal/Mol energiereicher als 7 und 13.
Der Wert von 18.8 kcal/Mol, der durch die kinetische Untersuchung der Epimerisierung von 7 in 13 ermittelt wurde, gibt die Höhe der niedrigeren Gesamtschwelle (A oder B) von 7 nach 13 an.

Der Wert von 12 kcal/Mol für die Überführung von 7a in 7b ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums von 7. W. HECHTL (17) berechnete 12.5 $\pm$ 2 kcal/Mol für Deuterochloroform als Lösungsmittel. Da sämtliche Umsetzungen und Umlagerungen, deren Energien in Abb. 7 erscheinen, in Schwefeldioxid durchgeführt wurden, wurde auch die Energieschwelle für die Umwandlung von 7a in 7b in Schwefeldioxid bestimmt.
Bei -54° erscheinen die 7- und 8-Protonen von 7a im NMR-Spektrum als Dublett mit $J_{1,8} = 6.2$ Hz und die von 7b als Singulett; die Differenz der chemischen Verschiebungen der beiden Banden beträgt 18.0 Hz.
Bei Vernachlässigung der Kopplung $J_{1,8}$ erhält man mit Hilfe der von GUTOWSKY und HOLM (18) angegebenen Gleichung für die Geschwindigkeit des Durchschwingens der Cyclooctatrien-(1.3.5)-Wanne von 7 am Koaleszenzpunkt (-35°):

$$k_{-35^{\circ}} = \frac{\widetilde{\nu}}{2} \cdot 18 \text{ Hz} = 40 \text{ Sec}^{-1}$$

$$\Delta G^{\neq} = 12.1 \text{ kcal/Mol}$$

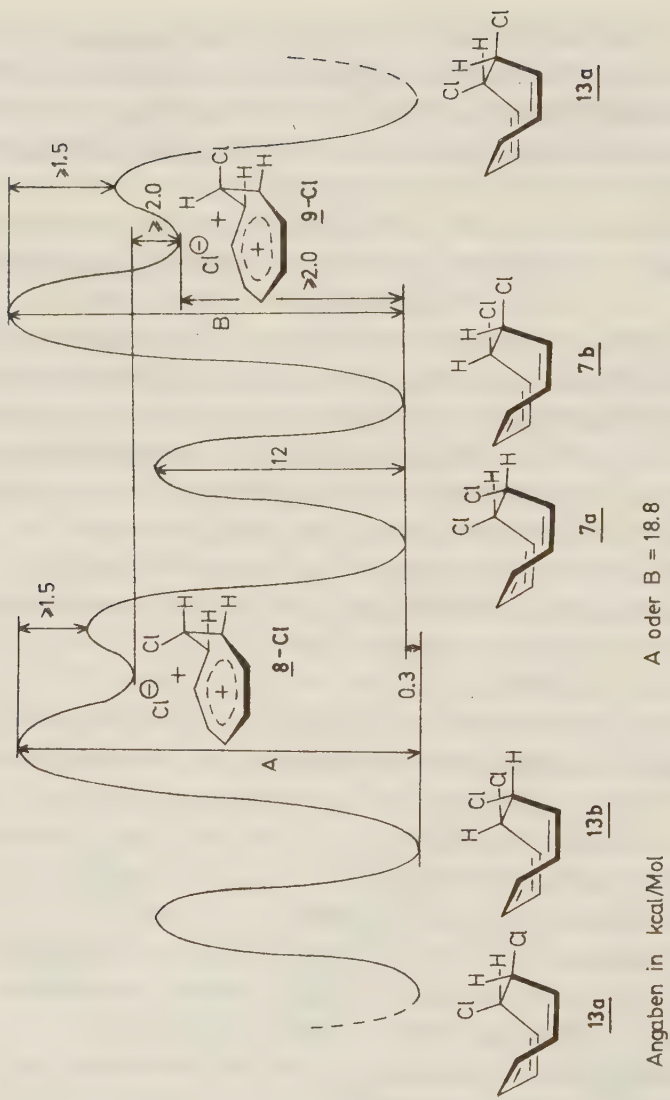


Abb. 7: Freies-Energie-Diagramm für die Epimerisierung von 7 zu 13

Wie zu erwarten zeigt also diese Ringinversion keine Lösungsmittelabhängigkeit.

Für den entsprechenden Prozeß bei 13, der sich der Beobachtung bis jetzt entzog, wurde in Abb. 7 dieselbe Höhe der Energieschwelle angenommen. 7 und 13 liegen bei -15° im Gleichgewicht in einem Verhältnis von 35 zu 65 vor. Daraus ergibt sich, daß 13 um $\Delta G = RT \ln K = 0.3$ kcal/Mol stabiler ist.

V. Weitere Homotropylium-Salze

A. exo- und endo-8-Brom-homotropylium-tetrafluoroborat

Die in situ-Umsetzung des nicht isolierbaren cis-7.8-Dibrom-cyclooctatriens-(1.3.5) (10) mit Silbertetrafluoroborat in 1.2-Dichloräthan lieferte das kristalline, gelbe exo-8-Brom-homotropylium-tetrafluoroborat (25-BF_4). Die Struktur ließ sich durch die C,H-Analyse und das NMR-Spektrum hinreichend festlegen (Abb. 8).

Bei τ 0.9-1.9 absorbieren die 5 aromatischen Ringprotonen 2- bis 6-H als gut strukturiertes Multiplett, bei 3.19 erscheinen die Protonen 1- und 7-H als Doppeldublett ($J_{1,2} = J_{1,8n} = 8.4$ Hz) und das endo-ständige Proton 8-H bildet ein Triplett bei τ 8.76 ($J_{1,8n} = J_{7,8n} = 8.4$ Hz).

Ein Vergleich dieses NMR-Spektrums (Abb. 8) mit denen von 9-BF_4 (Abb. 5) und 9-$SbCl_6$ (Abb. 4) läßt keinen Zweifel am Vorliegen eines Homotropylium-Ions mit Brom in exo-8-Stellung. Das endo-Proton 8n-H absorbiert um 0.25 ppm bei höherem Feld als in 9-BF_4, was dem im Vergleich zu Chlor geringeren induktiven Effekt des Broms zuzuschreiben ist. Im Gegensatz zu den Verhältnissen beim cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7) (S. 18) entstand auch beim Vorlegen von bis zu 3 Äquivalenten Silbertetrafluoroborat aus 10 nur sehr wenig endo-8-Brom-homotropylium-tetrafluoroborat (26-BF_4); die Hauptmenge mit über 90 % war immer das exo-8-Brom-Salz 25-BF_4. Vermut-

lich ist die Umlagerungsgeschwindigkeit von 26 nach 25, katalysiert durch 10, so groß, daß nach diesem Verfahren kein reines 26-BF_4 dargestellt werden kann.

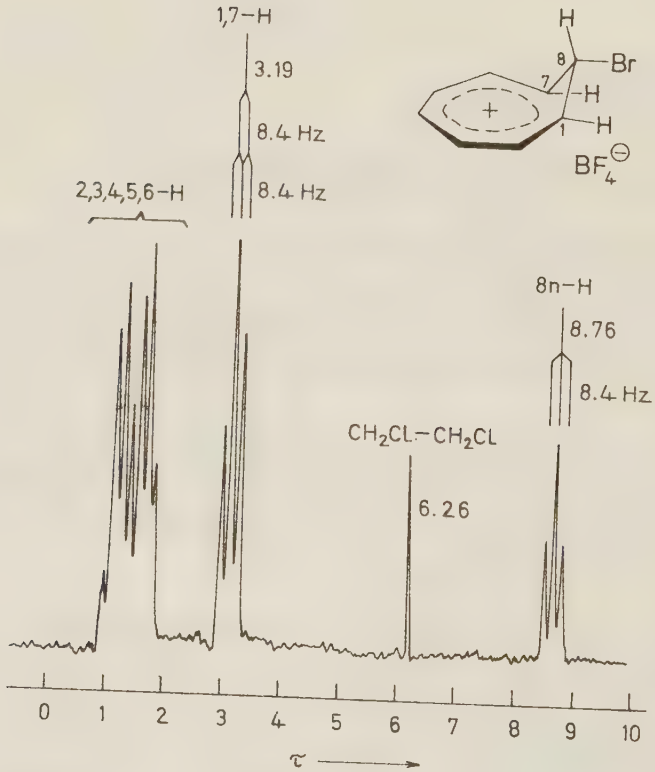
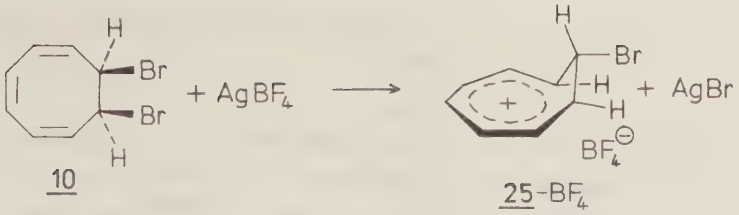
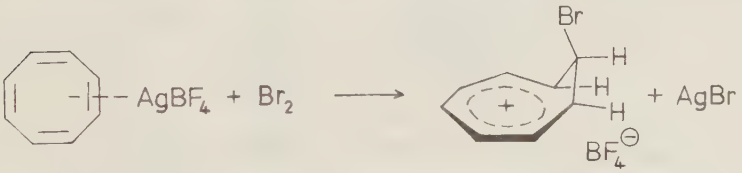


Abb. 8: ^{1}H-NMR-Spektrum des exo-8-Brom-homotropylium-tetrafluoroborats (25-BF_4) in Schwefeldioxid bei -40° (τ 6.26 internes 1.2-Dichloräthan)



10 25-BF_4

Dagegen ging aus der Bromierung des Komplexes von Cyclooctatetraen (5) mit Silbertetrafluoroborat reines 26-BF_4 hervor. Hier tritt das die Isomerisierung 26 ⟶ 25 katalysierende 10 nicht auf. Die Bildung des endo-8-Brom-Salzes 26-BF_4 vollzog sich mit über 97 % Stereoselektivität (Nachweisgrenze 3 %). Man findet damit eine weitere Stütze für die Formulierung des endo-8-Halogen-homotropylium-Ions als primärer Stufe der Halogenierung von Cyclooctatetraen.



26 - BF_4

Das NMR-Spektrum von 26-BF_4 (Abb. 9) schließt sich dem des endo-8-Brom-Salzes 8-BF_4 (Abb. 6) eng an. Das Multiplett der Ringprotonen ist besser strukturiert. Für endo-8-H in 25 und exo-8-H in 26 findet man $\Delta\tau$ 6.06, verglichen mit $\Delta\tau$ 5.8 bei 8 und 9 und $\Delta\tau$ 5.86 bei 4.

Bei Raumtemperatur lagerte sich das endo-8-Brom-Salz 26-BF_4 in Schwefeldioxid in 6 Min. um; ein anschließend bei -40° aufgenommenes NMR-Spektrum zeigte nur noch das exo-8-Brom-Salz 25-BF_4 an mit der Absorption des endo-8-Protons bei τ 8.76 (wie in Abb. 8). endo-8-Chlor-homotropylium-tetrafluoroborat (8-BF_4) ging dagegen bei + 22° mit einer Halbwertszeit von 34 Min. in die exo-Verbindung 9-BF_4 über.

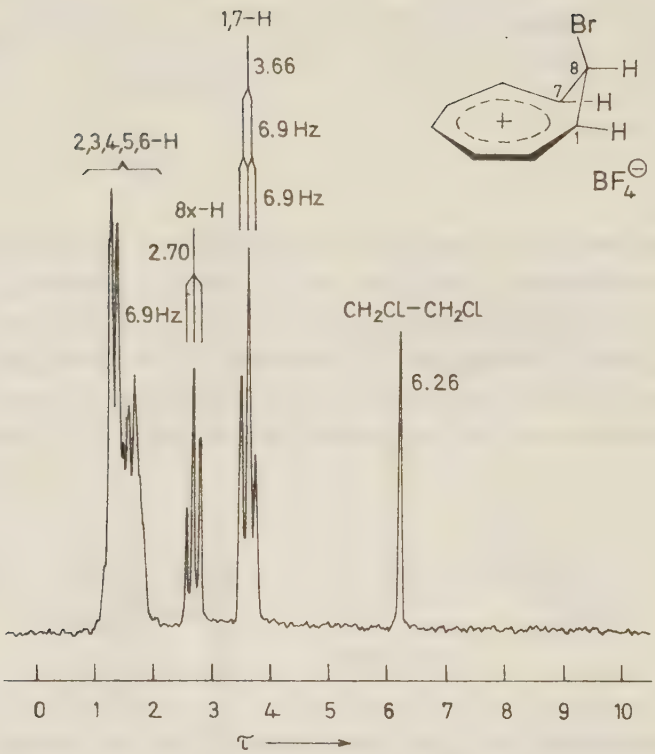


Abb. 9: ^{1}H-NMR-Spektrum von endo-8-Brom-homotropylium-tetrafluoroborat (26-BF_4) in Schwefeldioxid bei -40° (τ 6.26 internes 1.2-Dichloräthan)

Diese höhere Umlagerungsgeschwindigkeit des endo-8-Brom-homotropylium-Ions (26) spricht für eine sterische Ursache der thermodynamischen Bevorzugung der exo-8-Halogen-homotropylium-Ionen gegenüber den endo-Formen: Das größere Brom erfährt in der endo-8-Stellung eine stärkere Abstoßung durch die Wechselwirkung seiner freien Elektronenpaare mit der π-Elektronenwolke des aromatischen Rings als ein Chlor-atom.

B. exo-8-Jod-homotropylium-tetrafluoroborat

Die Umsetzung von Cyclooctatetraen (5) mit einer Lösung von Silbertetrafluoroborat und Jod in 1.2-Dichloräthan bei -30° erbrachte exo-8-Jod-homotropylium-tetrafluoroborat (27-BF_4). Die Charakterisierung des Salzes erfolgte durch C,H-Analyse und NMR-Spektrum (Abb. 10). An Luft verpufft 27-BF_4 sofort unter Ausstoßung violetter Joddämpfe.

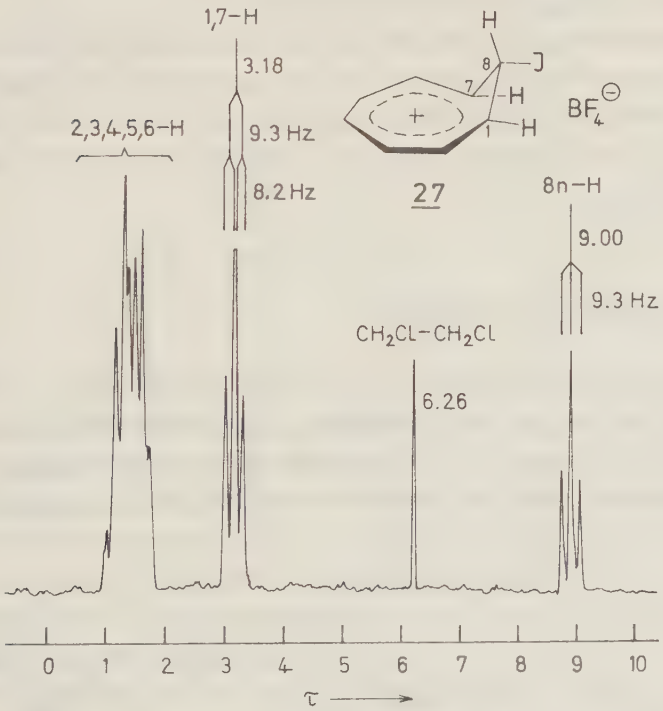


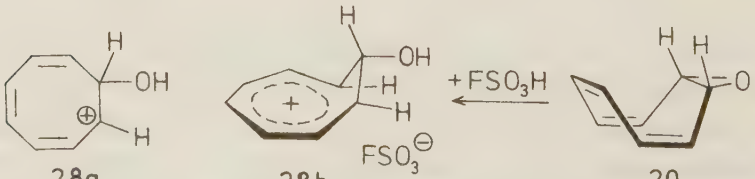
Abb. 10: ^{1}H-NMR-Spektrum von exo-8-Jod-homotropylium-tetrafluoroborat (27-BF_4) in Schwefeldioxid bei -40° (τ 6.26 internes 1.2-Dichloräthan)

Auch hier begegnet uns wieder das Spektrum eines exo-8-substituierten Homotropylium-Ions. Das endo-8-H liegt bei τ 9.00, verglichen mit 8.76 beim exo-Brom-Salz 25-BF_4 und 8.51 beim exo-Chlor-Salz 9-BF_4. Es zeigt sich hier anschaulich die stufenweise Abnahme der elektronenanziehenden Wirkung in der Reihe Chlor, Brom, Jod. Die chemische Verschiebung des 1- und 7-H wird von der Natur des Halogens dagegen überhaupt nicht beeinflußt.

Ein endo-8-Jod-homotropylium-tetrafluoroborat konnte nicht dargestellt werden. Die in der Brom-Reihe erfolgreiche Methode - Umsetzung des Cyclooctatetraen-Silbertetrafluoroborat-Komplexes mit Halogen in 1.2-Dichloräthan bei -30° - führte nur zur exo-8-Jod-Verbindung 27-BF_4.
Da diese Reaktion weitgehend heterogen abläuft, erfordert die Umsetzung mehrere Stunden. Es ist zu erwarten, daß das endo-8-Jod-homotropylium-Ion so instabil wäre, daß es sich in diesem Zeitraum bei -30° bereits umgelagert hätte. Vielleicht verbietet aber auch die Größe des Jod-atoms ein endo-8-Jod-homotropylium-Ion völlig.

C. exo-8-Hydroxy-homotropylium-Ion

Das von GANELLIN und PETTIT (14) (S. 5) als Zwischenstufe bei der Umlagerung von 7.8-Epoxy-cyclooctatrien-(1.3.5) (20) zu 1-Formyl-cycloheptatrien-(2.4.6) (21) postulierte 8-Hydroxy-cyclooctatrien-(2.4.6)-yl-Ion (28a) würde nach heutigem Wissen als 8-Hydroxy-homotropylium-Ion (28b) angesprochen.



28a 28b 20

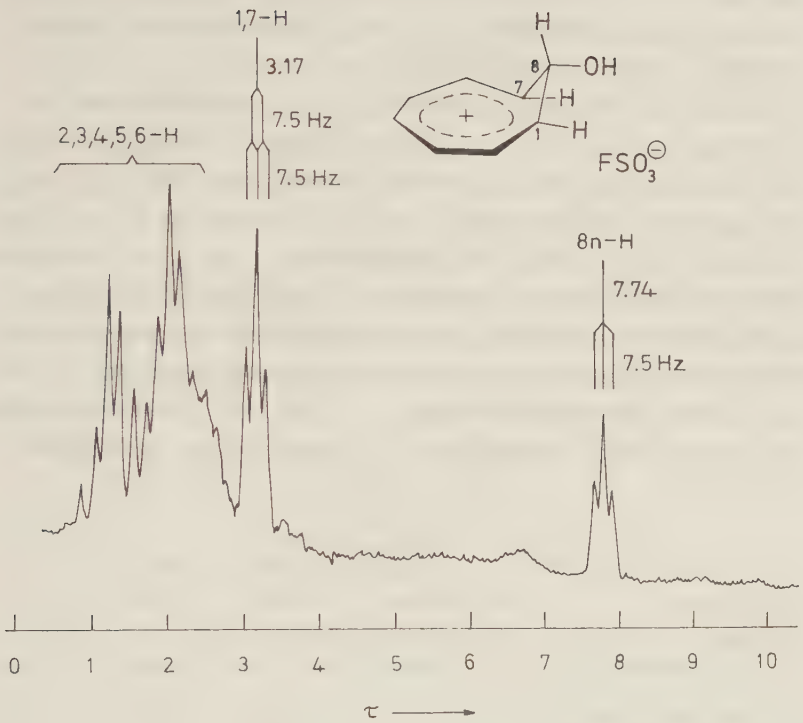


Abb. 11: ^{1}H-NMR-Spektrum des exo-8-Hydroxy-homotropylium-fluorsulfonats (28b-FSO_3) in Fluorsulfonsäure bei -40°

Als Darstellungsmethode für 28b bot sich die Protonierung von 20 an. Die Dreiring-protonen von 20 treten im NMR-Spektrum als Singulett auf; der Epoxidring muß demnach exo-ständig sein und als Protonierungsprodukt wäre das exo-Ion 28b zu erwarten.

Die experimentelle Ausführung der Protonierung begegnete Schwierigkeiten, da 20 wie alle Epoxide säureempfindlich ist und durch Säurespuren unter starker Wärmeentwicklung polymerisiert. Geeignet erwies sich schließlich, 20 im Hochvakuum langsam auf Fluorsulfonsäure, die auf -75° gekühlt und kräftig gerührt wurde, zu destillieren.

Auch dabei ließ sich die Polymerisation nicht völlig unterdrücken; das NMR-Spektrum der Fluorsulfonsäure-Lösung (Abb. 11) zeigt eine sehr breite Absorption bei τ 2.5 mit Ausläufern bis 0 bzw. 7.0.

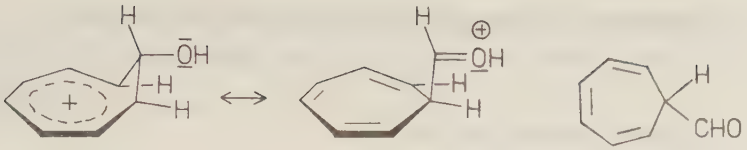
Sieht man von diesem "Untergrund" ab, so lassen die scharfen Linien das Gerüst eines exo-8-substituierten Homotropylium-Ions erkennen; der Vergleich mit den NMR-Spektren der exo-8-Halogen-homotropylium-Ionen 9, 25 und 27 überzeugt davon. Die Ringprotonen 2- bis 6-H erscheinen bei τ 0.8-2.2, die Protonen 1- und 7-H bei 3.17 als Doppeldublett ($J_{1,2} = J_{1,8n} = 7,5$ Hz) und das endo-Proton 8n-H bei 7.74 als Triplett ($J_{1,8n} = J_{7,8n} = 7.5$ Hz. Die Verschiebung der Absorption des endo-8-Protons 8n-H um 0.77 ppm zu tieferem Feld beim Übergang vom exo-8-Chlor-homotropylium-Ion (9) (τ 8.51) zum exo-8-Hydroxy-homotropylium-Ion (28b) (τ 7.74) kann in seiner Größe nicht allein auf die höhere Elektronegativität der Hydroxy-Gruppe zurückgeführt werden.

	28b-FSO_3	9-BF_4	25-BF_4	27-BF_4
τ (endo-8-H)	7.74	8.51	8.76	9.00
Δ (ppm)	0.77	0.25	0.24	

Vgl. die Reihe (19):

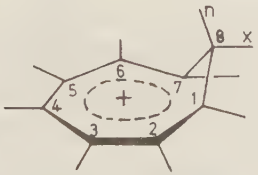
	CH_3OH	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3J
τ (CH_3)	6.60	6.95	7.31	7.81
Δ (ppm)	0.35	0.36	0.50	

Der niedrige τ -Wert für 8n-H in 28b ist wahrscheinlich auch noch durch eine Abschwächung des homoaromatischen Ringstromes bedingt. Man könnte an eine Abführung positiver Ladung durch Hyperkonjugation auf den Sauerstoff der OH-Gruppe denken, was sich mit der Grenzformel 28c ausdrücken läßt. Die Formulierung von 28c zeichnet auch die Weiterreaktion des exo-8-Hydroxy-homotropylium-Ions zum 1-Formyl-cycloheptatrien-(2.4.6) (21) vor.



28b ⟷ 28c 21

Tab. 4: Zusammenstellung der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der in Stellung 8 substituierten Homotropylium-Salze und Vergleich mit den Werten des unsubstituierten Homotropylium-fluorsulfonats



Salz	Subst.		Chem. Verschiebungen in τ				Kopplungskonstanten (Hz)			
	8x	8n	2-6	1,7	8x	8n	$J_{1,8x}$	$J_{1,8n}$	$J_{1,2}$	$J_{8x,8n}$
4-FSO_3	H	H	1.5	3.52	4.87	10.73	6,5	9.8		6.5
8-$SbCl_6$	H	Cl	1.0-1.9	3.65	2.73	-	6.7	-	6.8	
8-BF_4	H	Cl	1.0-1.9	3.67	2.71	-	6.8	-	6.8	
26-BF_4	H	Br	1.0-1.9	3.66	2.70	-	6.9		6.9	
9-$SbCl_6$	Cl	H	0.8-1.9	3.13	-	8.51	-	8.2	8.3	
9-BF_4	Cl	H	0.8-1.9	3.18	-	8.51	-	8.3	8.3	
25-BF_4	Br	H	0.9-1.9	3.19	-	8.76	-	8.4	8.4	
27-BF_4	J	H	1.0-1.9	3.18	-	9.00	-	9.3	8.2	
28b-FSO_3	OH	H	0.8-2.2	3.17	-	7.74	-	7.5	7.5	

D. 1-Hydroxy-, 1-Methoxy- und 1-Phenoxy-homotropylium-Ionen

1. 1-Hydroxy-homotropylium-Ion

Die Analyse des NMR-Spektrums von Cyclooctatrien-(2.4.6)-on-(1) (29) zeigt, daß es nicht als Homotropylium-oxid vorliegt, sondern die für Cyclooctatriene-(1.3.5) typische Wannenform besitzt (20). Protoniert man aber 29 mit konzentrierter Schwefelsäure oder Fluorsulfonsäure, so erhält man ein total verschiedenes NMR-Spektrum (Abb. 12).

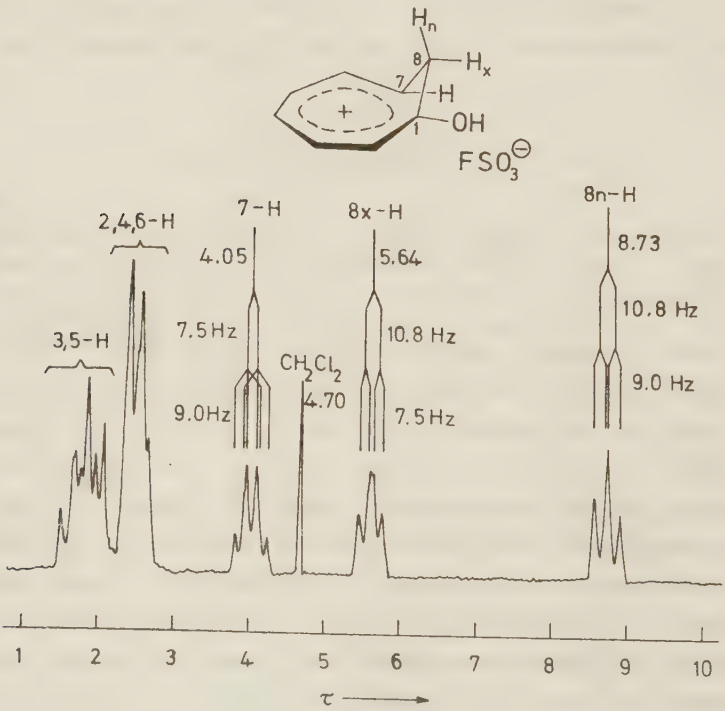
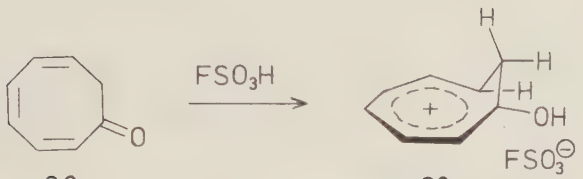


Abb. 12: ^{1}H-NMR-Spektrum des 1-Hydroxy-homotropylium-fluorsulfonats (30-FSO_3) in Fluorsulfonsäure bei -40° (τ 4.70 internes Methylenchlorid)

Ein Vergleich mit dem NMR-Spektrum des Homotropylium-Ions (4) (vgl. Abb. 17) ermöglichte die eindeutige Strukturzuordnung als 1-Hydroxy-homotropylium-Ion (30).



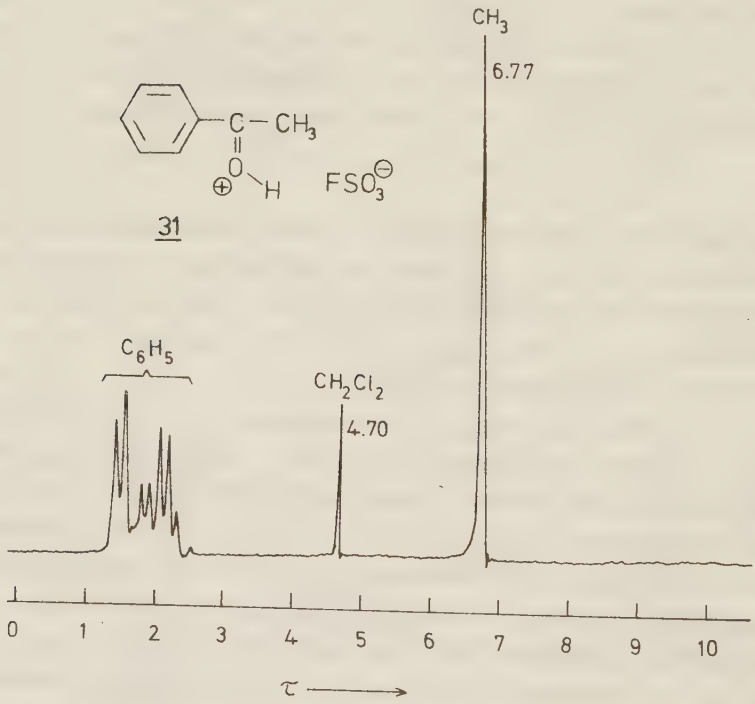
29 30

Die Ringprotonen 2- bis 6-H erscheinen in deutlich voneinander abgesetzten Multipletts bei τ 1.4-2.2 (2 H) und 2.2-2.8 (3 H). Das 7-H bildet bei 4.05 ein Pseudoquartett; bei größerer Dehnung erweist es sich als Dublett von Tripletts ($J_{7,8x}$ = 7.5 Hz, $J_{7,8n} = J_{6,7}$ = 9.0 Hz). Das exo-8-H tritt bei τ 5.64 als Dublett von Dubletts auf mit $J_{7,8x}$ = 7.5 Hz, $J_{8n,8x}$ = 10.8 Hz. Bei τ 8.73 zeigt sich das endo-8-H als Doppeldublett mit $J_{7,8n}$ = 9.0 Hz und $J_{8n,8x}$ = 10.8 Hz. Die Differenz der chemischen Verschiebung von endo- und exo-8-H beträgt hier nur noch 3.1 ppm, verglichen mit 5.9 ppm für 4. Eine Oxonium-Grenzformel von 30 übernimmt einen Teil der positiven Ladung und verleiht dem Ring partiellen Triencharakter; eine Abnahme des aromatischen Ringstroms ist die Folge. Zu gleichen Ergebnissen kamen BROOKHART, OGLIARUSO und WINSTEIN, deren Veröffentlichung (21) während meiner Arbeit erschien; nachstehende Umlagerung wurde von ihnen ebenfalls beschrieben.

Das NMR-Spektrum von 30 blieb unverändert, als es bei Raumtemperatur aufgenommen wurde. Erhitzte man aber eine Probe 1.5 Stunden auf 70° und bestimmte dann erneut das Kernresonanzspektrum, so war es völlig verändert (Abb. 13).

Bei τ 1.3-2.5 liegt ein Viellinien-multiplett und bei 6.77 erscheint ein Singulett. Das Intensitätsverhältnis der Absorptionen beträgt 5 : 3. Klärung brachte

die Hydrolyse der Lösung nach der Umlagerung. Es wurde Acetophenon isoliert. Protonierung von Acetophenon in Fluorsulfonsäure ergab ein NMR-Spektrum, das mit obigem (Abb. 13) identisch war.

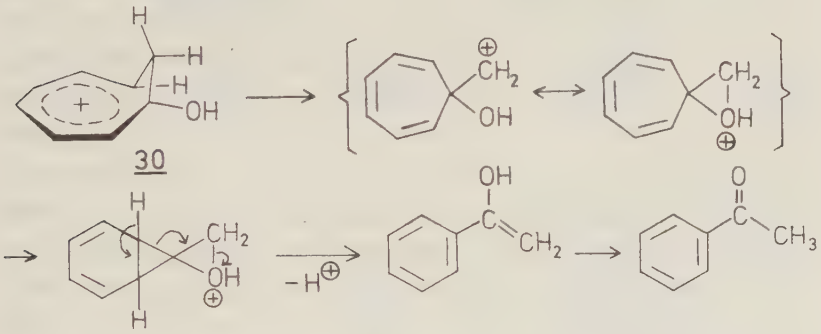


31

Abb. 13: ^{1}H-NMR-Spektrum von protoniertem Acetophenon (31) in Fluorsulfonsäure bei +37° (τ 4.70 internes Methylenchlorid)

Zur Aufhellung des Reaktionsmechanismus wurde ein Deuterierungsversuch unternommen. Der Prozentsatz des D-Einbaus in die Methylgruppe von 31 bei der Umlagerung von 30 in Deuteroschwefelsäure ist der gleiche wie beim Erhitzen von Acetophenon in Deuteroschwefelsäure. Hier war also keine Klärung zu erwarten.

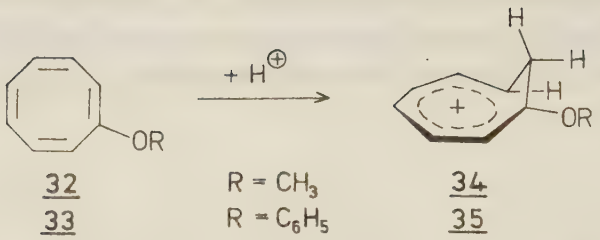
Der Vergleich mit anderen Umlagerungen der Cyclooctatrien-(1.3.5)-Reihe (S. 38, 59, 63) legt den folgenden Reaktionsweg nahe. WINSTEIN et al. (21) äußerten sich nicht über den Reaktionsmechanismus 30 ⟶ 31.



2. 1-Methoxy-homotropylium-Ion

Das Produkt der Umsetzung von Methoxy-cyclooctatetraen (32) mit Fluorsulfonsäure bei -70° zeigt ein Kernresonanzspektrum, das - außer einem zusätzlichen Singulett für die Methyl-gruppe bei τ 5.64 - dem Spektrum des 1-Hydroxy-homotropylium-Ions (30) (Abb. 12) zwar gleicht, aber nicht mit jenem identisch ist. Das exo-8-H ist unter dem Methoxy-singulett bei τ 5.64 zu erkennen, das endo-8-H erscheint bei 8.83 (Abb. 14). Die aus gedehnten Teilspektren entnommenen Kopplungskonstanten betragen $J_{6,7}$ = 9.2 Hz, $J_{7,8n}$ = 9,2 Hz, $J_{7,8x}$ = 7.5 Hz, $J_{8n,8x}$ = 10.8 Hz.

Interessanterweise entsteht also auch bei der Protonierung von Methoxy-cyclooctatetraen (32) wie bei der von Methyl- und Phenyl-cyclooctatetraen (22) nur ein Isomeres, das in Stellung 1 substituierte Homotropylium-Ion. Die günstige Stabilisierung der positiven Teilladung im Übergangszustand der 2-Protonierung von 32 ist wohl dafür verantwortlich.



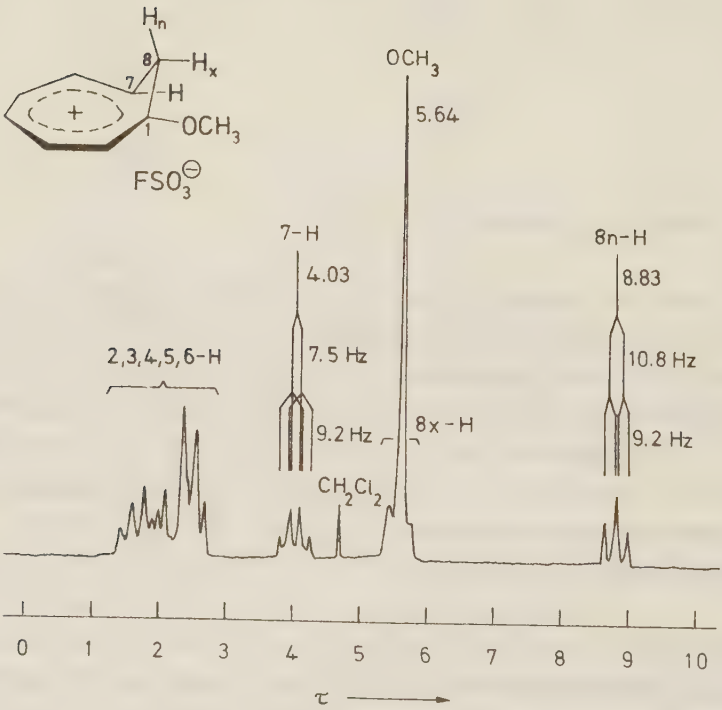


Abb. 14: ^{1}H-NMR-Spektrum des 1-Methoxy-homotropylium-Ions (34) in Fluorsulfonsäure bei -40°

Man könnte sich vorstellen, daß bei der Protonierung von 32 bereits die Methylgruppe auf das Lösungsmittel Fluorsulfonsäure übertragen wurde, also nicht mehr 34, sondern das 1-Hydroxy-homotropylium-Ion (30) neben dem Methylester der Fluorsulfonsäure vorliegt. Dagegen spricht aber, abgesehen von der Verschiebung des 8n-H bei 34 um 0.1 ppm zu höherem Feld, die Lage der Absorption der Methylgruppe (τ 5.64). Die Methylgruppe des Fluorsulfonsäureesters absorbiert unter denselben Bedingungen bei τ 5.14 (siehe unten).

Wurde eine Probe von 34 in Fluorsulfonsäure 1.5 Stunden auf 70° erhitzt, so zeigten sich nachher im NMR-Spektrum bei -40° die Signale des protonierten Acetophenons neben einem Methylsingulett bei τ 5.14. Hier hatte also im Zuge der Umlagerung die Übertragung des Methyls auf Fluorsulfonsäure stattgefunden.

3. 1-Phenoxy-homotropylium-Ion

Auch Phenoxy-cyclooctatetraen (33) wird von Fluorsulfonsäure oder konzentrierter Schwefelsäure nur in Stellung 2 protoniert, so daß sich das 1-Phenoxy-homotropylium-Ion (35) bildet.

Der Vergleich des NMR-Spektrums (Abb. 15) mit dem NMR-Spektrum von 30 (Abb. 12) oder von 34 (Abb. 14) macht die Zuordnung unproblematisch.

Beim Übergang von der Methoxy- (34) zur Phenoxy-Verbindung (35) wird das Doppeldublett des endo-8-H von τ 8.83 nach 9.01 verschoben, wofür wohl das diamagnetische Abschirmfeld der Phenylgruppe verantwortlich ist. Die anderen Daten sind nahezu unverändert.

Auch hier geht das Homotropylium-System beim Erhitzen in protoniertes Acetophenon über.

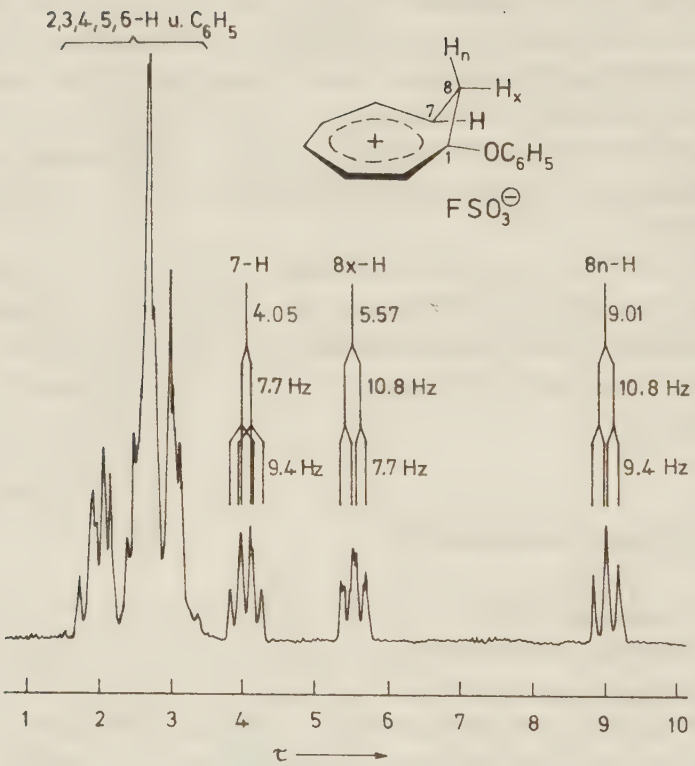
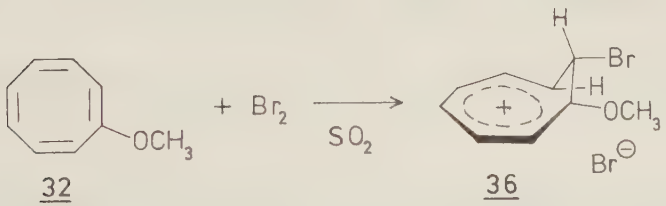


Abb. 15: ^{1}H-NMR-Spektrum des 1-Phenoxy-homotropylium-Ions (35) in Fluorsulfonsäure bei +37°

E. exo-8-Brom-1-methoxy-homotropylium-bromid

Die Reaktion äquimolarer Mengen Methoxy-cyclooctatetraen (32) und Brom in Deuterochloroform oder Methylenchlorid gab Produktgemische, die wegen ihrer Komplexität und Instabilität nicht näher charakterisiert werden konnten. Wurde

dagegen die Umsetzung in flüssigem Schwefeldioxid bei -60° vorgenommen, gelangte man laut NMR-Spektrum (Abb. 16) zu einer Homotropylium-Spezies. Der Vergleich mit dem NMR-Spektrum von 34 (Abb. 14) ermöglichte die Strukturzuweisung. Es liegt das 1-Methoxy-homotropylium-Gerüst zugrunde; das exo-8-ständige Brom erklärt die Vereinfachungen der Multipletts und das Verschwinden des Doppeldubletts bei τ 5.64. Das Multiplett der 5 Ringprotonen 2- bis 6-H bei τ 1.3-2.2 und 2.2-2.9 ist fast deckungsgleich mit der entsprechenden Absorption von 34. Das Doppeltriplett bei 4.03 in 34 wurde nun zu einem Triplett mit $J_{6,7} = J_{7,8n} = 9.3$ Hz, und das Doppeldublett des endo-8-H vereinfachte sich zu einem Dublett ($J_{7,8n} = 9.3$ Hz) und wurde durch den induktiven Effekt des Brom-atoms um 2 ppm zu tieferem Feld (τ 6.82) verschoben (vgl. den Shift von 2 ppm für 8n-H beim Übergang von 4 zu 25; Tab. 4). Das Methoxy-singulett bei τ 5.64 in 34 wird durch die Einführung des Broms nur wenig beeinflußt (τ 5.51 in 36).



32 36

Führt man die Bromierung von Cyclooctatetraen (5) oder von Phenyl-cyclooctatetraen in Schwefeldioxid durch, so zeigen die Reaktionslösungen NMR-Spektren, die denen der Bromierungsprodukte in Deuterochloroform gleich sind; es liegt also keine Homotropylium-Spezies vor. Erst die Methoxy-gruppe stabilisiert das Kation so gut, daß das Bromierungsprodukt in Schwefeldioxid spontan ionisiert.

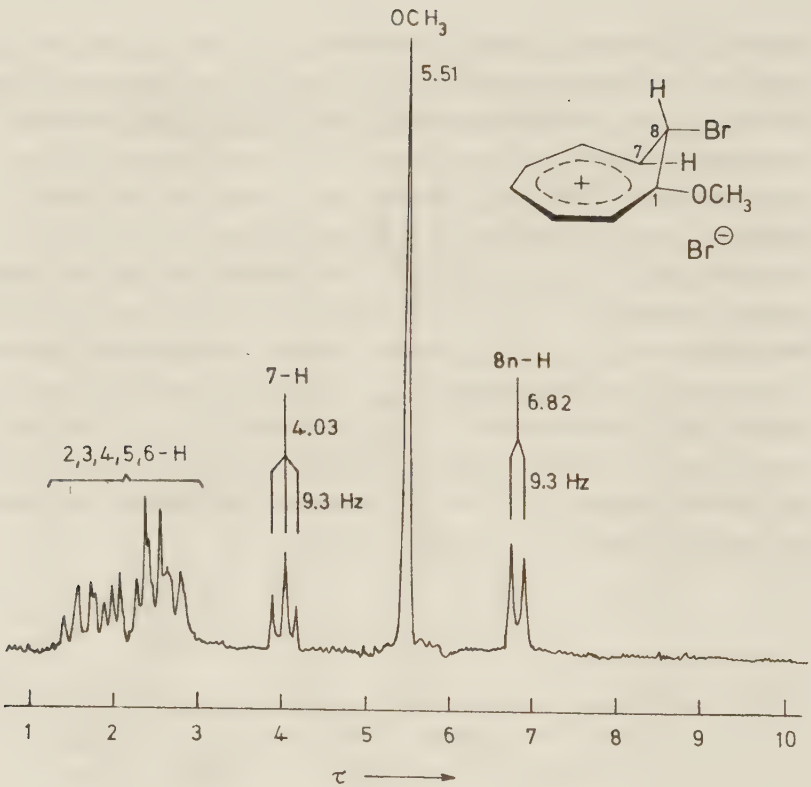


Abb. 16: ^{1}H-NMR-Spektrum von exo-8-Brom-1-methoxy-homotropylium--bromid (36-Br) in Schwefeldioxid bei -40°

Die exo-8-Stellung des Bromatoms sagt nichts Verbindliches über den sterischen Ablauf des Primärschrittes der Halogenierung aus. Auch wenn erst das endo-8-Brom-1-methoxy-homotropylium-bromid entsteht, sollte das freie Bromidion sofort die Umwandlung in die exo-Verbindung über das kovalente Dibromid verursachen. Man erinnere sich hier nur an die Beschleunigung der Umwandlung des endo-8-Chlor-homotropylium-Ions (8) in das exo-Ion 9 durch das Hexachloroantimonat-ion (S. 24) oder durch das cis-Dichlorid 7 (S. 24).

F. Ionisation von 7-Brom-cyclooctatrienen-(1.3.5) in Schwefeldioxid

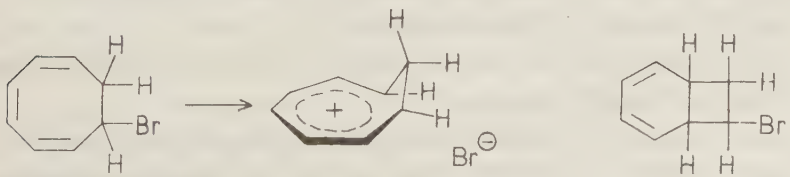
1. Homotropylium-bromid

REPPE (23) erhielt aus Cyclooctatetraen (5) und Bromwasserstoff in Eisessig (1-Brom-äthyl)-benzol (23). PETTIT (5) konnte bei der Umsetzung in Benzol 7-Brom-cyclooctatrien-(1.3.5) (22) fassen. Als Zwischenstufe der Umlagerung wurde ein Cyclooctatrienyl-Ion gemutmaßt (13), das im Lichte der neuen Erkenntnisse wieder das Homotropylium-Ion (4) sein müßte. Tritt 4 bei der Umlagerung von 22 ⟶ 23 auf?

Wie S. 46 beschrieben ermöglichte das polare Lösungsmittel Schwefeldioxid die Ionisation des Dibrom-methoxy-cyclooctatriens. 7.8-Dibrom-cyclooctatrien-(1.3.5) (10) selbst ionisierte dagegen nicht in einem NMR-spektral erfaßbaren Maß. War zu erwarten, daß 7-Brom-cyclooctatrien in Schwefeldioxid ionisiert?

Löste man monocyclisches 7-Brom-cyclooctatrien-(1.3.5) (22) bei -60° in Schwefeldioxid, so zeigte das NMR-Spektrum bei dieser Temperatur nur die Linien des Homotropylium-Ions (4) (Abb. 17).

Die aromatischen Ringprotonen 2- bis 6-H absorbieren bei τ 1.0-2.0, die beiden Protonen 1- und 7-H bei 3.50 als Dublett von Tripletts und die beiden Protonen am C-Atom 8 bilden ebenfalls Dubletts von Tripletts; $\Delta\tau$ von endo- und exo-8-H beträgt 5.82 ppm (5.8 ppm in konz. Schwefelsäure) (5). Aus den gedehnten Teilspektren wurden die Kopplungskonstanten entnommen: $J_{1,2}$ = 7.5 Hz, $J_{1,8n}$ = 9.8 Hz, $J_{1,8x}$ = 7.5 Hz und $J_{8n,8x}$ = 6.7 Hz.



22 4 37

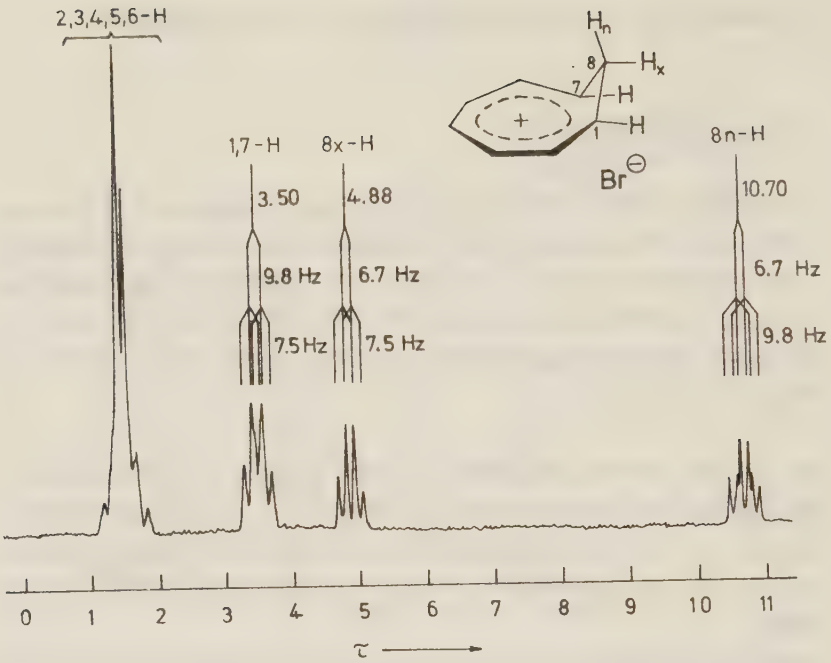


Abb. 17: ^{1}H-NMR-Spektrum des Homotropylium-bromids (4-Br) in Schwefeldioxid bei -60°; τ -Werte gegen Methylenchlorid (4.70) als internen Standard

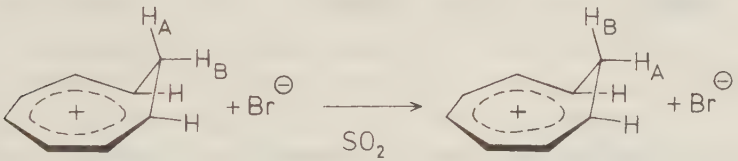
7-Brom-cyclooctatrien (22) ionisiert demnach in Schwefeldioxid quantitativ zu Homotropylium-bromid (4-Br).

Das bicyclische Valenztautomere von 22, 7-Brom-bicyclo [4.2.0] octadien-(2.4) (37), bleibt in Schwefeldioxid unverändert, kann also nicht durch Ionisation ein genügend stabiles Kation bilden.

Im NMR-Spektrum des Homotropylium-bromids treten bei Temperaturerhöhung interessante Veränderungen auf:

Ab -46° beginnt die Kopplungs-Feinstruktur des exo- und endo-8-Protons zusammenzubrechen, so daß diese Signale bei -40° nur noch breite unstrukturierte Banden darstellen. Bei -15° tritt Koaleszenz dieser beiden Absorptio-

nen am Bandenmittelpunkt ein. Durch anschließende erneute Aufnahme des NMR-Spektrums bei -60° wurde das Ausgangsbild erhalten; die beobachteten Veränderungen sind also reversibel. Die Signale von 2- bis 6-H und von 1,7-H änderten sich bei der Temperaturvariation nicht. Demnach findet ein Prozeß statt, der endo- und exo-8-H des Homotropylium-Systems (4) ineinander umwandelt.



4a 4b

Oberhalb -40° wird dieser Prozeß so rasch, daß er mit Hilfe der Protonenresonanz-Zeitskala zu messen ist. Da bei Temperaturen über -25° eine irreversible Umlagerung des Homotropylium-bromids als Nebenreaktion einsetzt, war eine exakte Linienform-Analyse nicht möglich. So wurden deshalb nur nach der GUTOWSKY-HOLM-Gleichung (18) die Geschwindigkeitskonstante und die freie Aktivierungsenthalpie des Austauschprozesses am Koaleszenzpunkt (-15°) bestimmt.

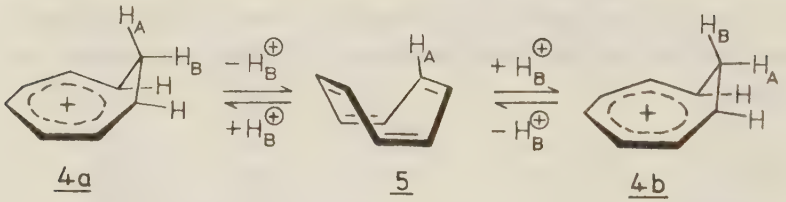
$$k_{-15^{\circ}} = 822 \text{ Sec}^{-1};$$

$$\Delta G^{\neq} = 11.6 \text{ kcal/Mol}$$

Als Mechanismus für die Äquilibrierung der beiden an der Stellung 8 des Homotropylium-Ions (4) gebundenen Protonen sind mehrere Möglichkeiten denkbar: 1. Durchschwingen der Methylenbrücke des Homotropylium-Ions; der Übergangszustand wäre ein planares Cyclooctatrienyl-Ion analog 24 (R = H). Für einen solchen Prozeß ist eine freie Aktivierungsenthalpie von etwa 22-23 kcal/Mol zu erwarten. Für das endo-8-Chlor-homotropylium-Ion (8) ergab sich ein Wert von 22.0 kcal/Mol (S. 23), für das endo-8-Deuterio-homotropylium-Ion wurden 22.3 kcal/Mol gemessen (7). Der Wert von 11.6 kcal/Mol schließt also diesen

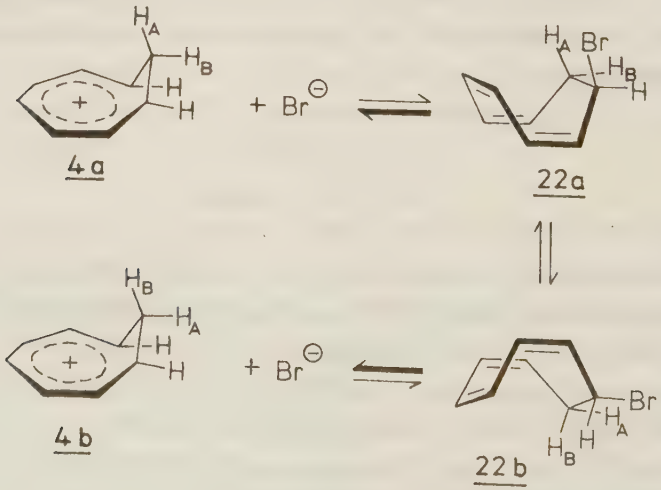
Mechanismus aus.

2. Eine Aufeinanderfolge von Deprotonierung und Protonierung.



Da im NMR-Spektrum die Linien der Protonen 1- bis 7-H während des Äquilibrierungsprozesses scharf bleiben, müßte das abgespaltene Proton bei der neuerlichen Protonierung wieder an dasselbe C-Atom gebunden werden. Für die Zwischenstufe des Cyclooctatetraens (5) muß aber die Gleichberechtigung aller 8 C-Atome gefordert werden.

3. Rückbildung von 7-Brom-cyclooctatrien-(1.3.5) (22) aus dem Homotropyliumbromid (4-Br) und Durchschwingen der Cyclooctatrien-(1.3.5)-Wanne von 22.



Einige freie Aktivierungsenthalpien für die Inversion der Cyclooctatrien-(1.3.5)-Wanne wurden gemessen: 13 kcal/Mol für cis-7.8-Dibrom-cyclooctatrien-(1.3.5) (10) (9), 12.5 ± 2 kcal/Mol für cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7) (17). Für Cyclooctatrien-(2.4.6)-on-(1) (29) ergaben sich 11.9 ± 0.5 kcal/Mol für die Aktivierungsenergie (20).

Will man den oben ermittelten Wert von 11.6 kcal/Mol mit den eben zitierten Energien vergleichen, so muß man beachten, daß jene Aktivierungsschwelle für den Gesamtprozeß der Mehrstufenreaktion gilt. Da in Schwefeldioxid bei -60° neben Homotropylium-bromid (4) kein 7-Brom-cyclooctatrien-(1.3.5) (22) festzustellen ist (Nachweisgrenze 5 %), ist in diesem Lösungsmittel das kovalente 22 um mindestens 1.3 kcal/Mol energetisch benachteiligt gegenüber 4-Br. Für den Umklappvorgang 22a nach 22b ergeben sich demnach 10.3 kcal/Mol als obere Grenze der freien Aktivierungsenthalpie.

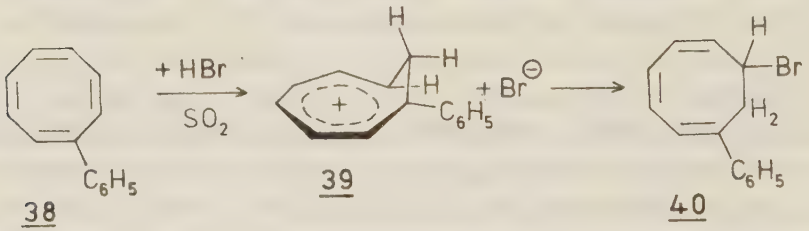
Diese Aktivierungsschwelle ließ sich auch in Deuterochloroform nicht direkt bestimmen, denn das Durchschwingen von 22 ist selbst bei -60° noch so schnell, daß endo- und exo-Form 22a und 22b nicht getrennt nebeneinander beobachtet werden konnten.

Bemerkenswert ist noch, daß in dem eben skizzierten Schema ein Schritt mit der Abspaltung eines exo-ständigen Bromatoms vom Cyclooctatrien-(1.3.5)-System in 22b und damit - wegen des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität - auch ein exo-Angriff eines Bromid-ions auf das Homotropylium-Ion postuliert werden mußte. Diese Fähigkeit des Cyclooctatrien-(1.3.5)-Systems, sowohl endo- als auch exo-ständiges Brom abgeben zu können, macht demnach den Austauschprozeß mechanistisch möglich. Es liegt nahe diesen Prozeß mit der auf S. 26 beschriebenen Epimerisierung von cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7) zu 13 über 8-Chlor-homotropylium-Ionen in Parallele zu setzen.

Diese Beobachtungen führten zu einer einfachen Synthese des monocyclischen 22: Kondensieren von Schwefeldioxid und Bromwasserstoff auf Cyclooctatetraen (5) bei -70° lieferte eine Lösung von Homotropylium-bromid (4-Br). Abziehen des überschüssigen Bromwasserstoffs und des Lösungsmittels hinterließ 96 % 22, das erstmals kristallin erhalten wurde.

2. 1-Phenyl-homotropylium-bromid

Reaktion von Phenyl-cyclooctatetraen (38) mit Bromwasserstoff in Schwefeldioxid führte zu 1-Phenyl-homotropylium-bromid (39-Br). Nach Abziehen des Lösungsmittels gelangte man in quantitativer Ausbeute zu kristallisiertem 7-Brom-1-phenyl-cyclooctatrien-(1.3.5) (40).



38 39 40

Beide Schritte laufen einheitlich ab, es läßt sich jeweils nur ein Isomeres nachweisen.

Das NMR-Spektrum von 39-Br (Abb. 18) ist mit demjenigen der Lösung von 38 in Fluorsulfonsäure praktisch identisch. Bei τ 1.0-2.5 liegt als stark strukturiertes Multiplett die Absorption der 5-Phenylprotonen und der Ringprotonen 2- bis 6-H. Bei τ 3.88 erscheint als Dublett eines Tripletts das Proton 7-H ($J_{6,7}$ = 7.8 Hz, $J_{7,8n}$ = 9.4 Hz, $J_{7,8x}$ = 7.6 Hz), bei 4.34 das exo-8-H als Dublett eines Dubletts ($J_{7,8x}$ = 7.6 Hz, $J_{8n,8x}$ = 9.0 Hz) und das endo-8-H tritt als Dublett eines Dubletts bei 9.69 auf ($J_{7,8n}$ = 9.4 Hz, $J_{8n,8x}$ = 9.0 Hz).

Wird das NMR-Spektrum von 39-Br bei stufenweise gesteigerter Temperatur gemessen, so beginnt bei -20° die Feinaufspaltung der Doppeldubletts des endo- und exo-8-H zusammenzubrechen und bei 0° koaleszieren die Signale dieser beiden Protonen, während die restlichen Linien weiterhin scharf bleiben und sich nicht verändern.

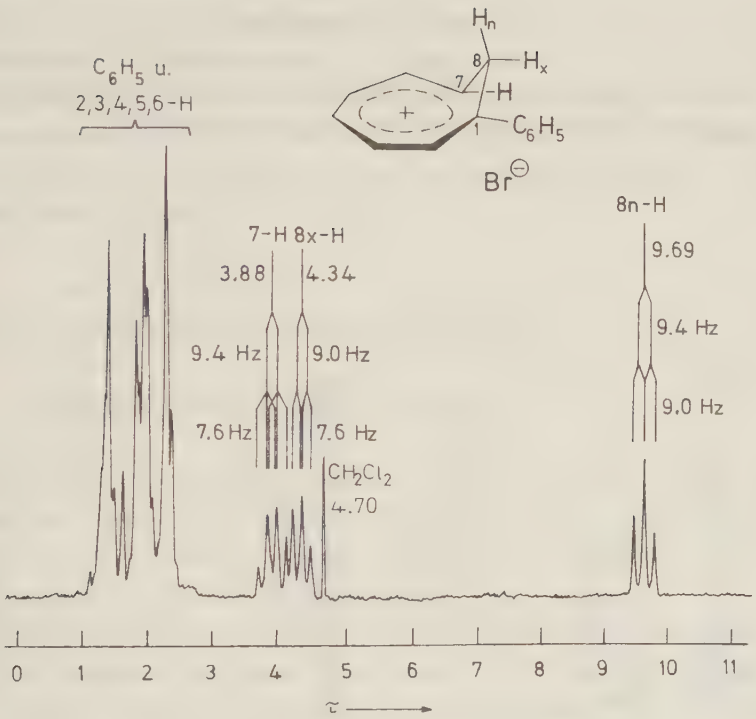


Abb. 18: ^{1}H-NMR-Spektrum des 1-Phenyl-homotropylium-bromid (39-Br) in Schwefeldioxid bei -40° (τ 4.70 internes Methylenchlorid)

Die Reversibilität der Erscheinungen wurde gezeigt. Auch hier findet also wie beim Homotropylium-bromid (4-Br) ein Austauschvorgang statt, der nur die beiden am Kohlenstoffatom 8 von 39 gebundenen Protonen erfaßt. Seine Geschwindigkeitskonstante am Koaleszenzpunkt (0°) beträgt:

$$k_{0^\circ} = 733\ Sec^{-1}$$

und die freie Aktivierungsenthalpie:

$$\Delta G^{\neq} = 12.4 \text{ kcal/Mol}$$

Die Äquilibrierung dürfte auch hier durch Inversion des im Gleichgewicht mit vorliegenden 7-Brom-1-phenyl-cyclooctatrien-(1.3.5) (40) erfolgen.

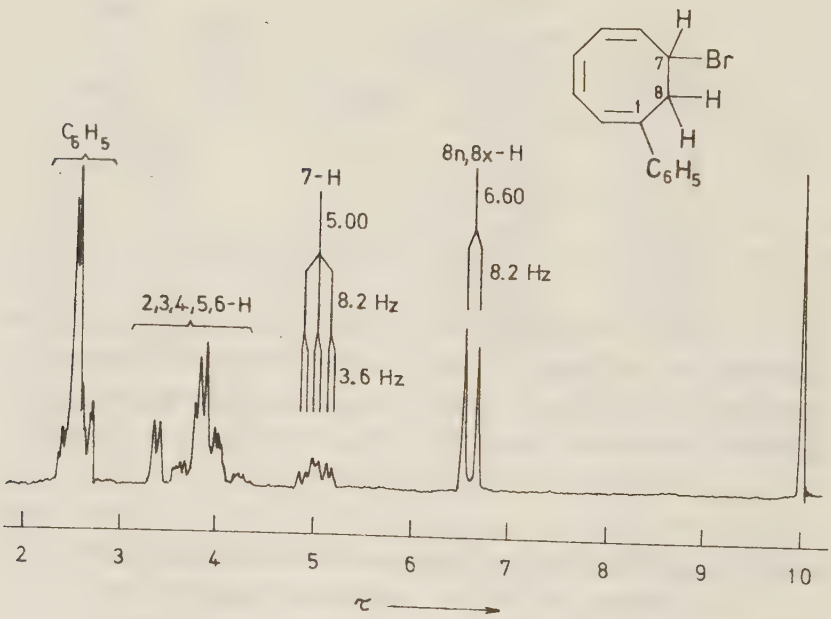


Abb. 19: ^{1}H-NMR-Spektrum von 7-Brom-1-phenyl-cyclooctatrien-(1.3.5) (40) in Deuterochloroform bei +37°

Nach dem Abziehen des Schwefeldioxids bleibt nicht das tertiäre, sondern das sekundäre Bromid 40 zurück, wie das NMR-Spektrum (Abb. 19) zeigt. Beweisend ist das 2 H-Dublett bei τ 6.60, das den 2 Protonen der Stellung 8 zugeschrieben werden muß. Die gleiche Kopplungskonstante von 8.2 Hz tritt im

Triplett des 7-H auf, von dem jede Linie durch das 6-H noch zusätzlich zum Dublett aufgespalten ist.

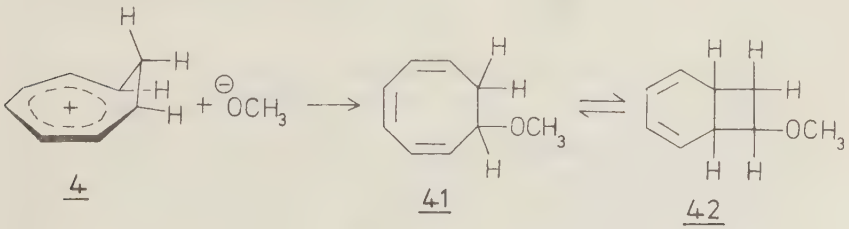
Das zu erwartende ABMX-Spektrum vereinfacht sich wegen des raschen Durchschwingens der Cyclooctatrien-(1.3.5)-Wanne zu dem in Abb. 19 dargestellten Aufspaltungsbild; es bietet die gemittelten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten für 7-H und 8-Hz. Selbst bei -60° ist der Umklappvorgang noch nicht genügend langsam, um beide Isomeren im NMR-Spektrum getrennt beobachten zu können.

VI. Reaktion von Homotropylium-Ionen mit Nucleophilen

A. Homotropylium-Ion und Natrium-methanolat

Das Methanolat-Ion greift das Homotropylium-Ion (4) nucleophil in der 1-Stellung an. Wurde beim Aufarbeiten der Reaktionsmischung die Temperatur von 20° nicht überschritten, so ließ sich 7-Methoxy-cyclooctatrien-(1.3.5) (41) zu 85 % isolieren (NMR-Spektrum: Abb. 20).

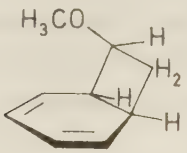
Destillierte man das Produkt im Wasserstrahlvakuum bei 70°, so erhielt man die Gleichgewichtsmischung aus 41 und seinem bicyclischen Valenztautomeren 7-Methoxy-bicyclo [4.2.0] octadien-(2.4) (42), das aus 6 % 41, 88 % 42 und noch 6 % eines weiteren Isomeren besteht (NMR-Spektrum: Abb. 21).



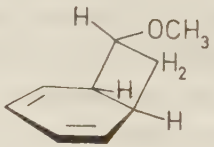
4 41 42

Das dritte Isomere, das bei der Umlagerung von 41 in 42 vorübergehend auftritt und dann allmählich der Verbindung 42 Platz macht, wird laut Integration

des NMR-Spektrums als bicyclische Verbindung (4 olefinische Protonen) ausgewiesen. Dieses Produkt und 42 stellen vielleicht das endo-exo-Isomerenpaar 42a und 42b von 7-Methoxy-bicyclo [4.2.0] octadien-(2.4) dar.



42a



42b

Wird 41 in Schwefeldioxid gelöst, so tritt im Gegensatz zum Verhalten von 22 keine Ionisation ein. Erst Protonierung mit Fluorsulfonsäure spaltet aus 41 Methanol ab und hinterläßt das Homotropylium-Ion (4).

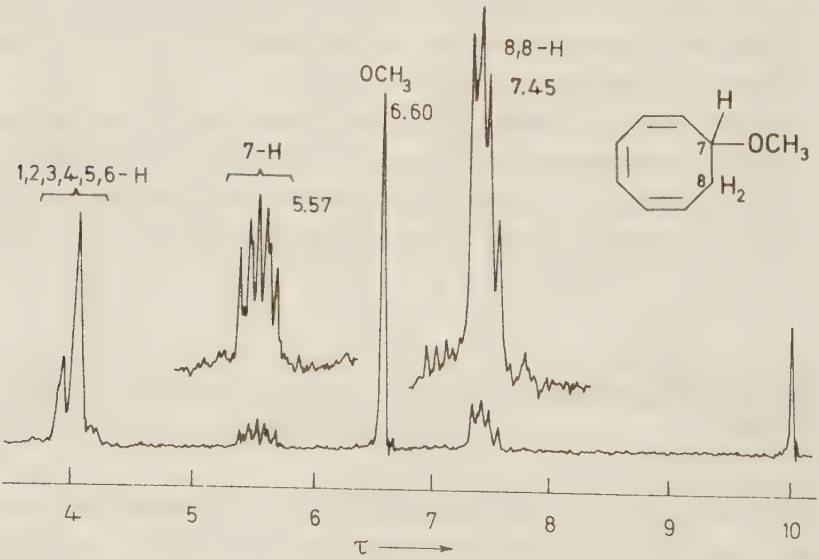


Abb. 20: ^{1}H-NMR-Spektrum von 7-Methoxy-cyclooctatrien-(1.3.5) (41) in Deuterochloroform bei -20° (TMS als innerer Standard)

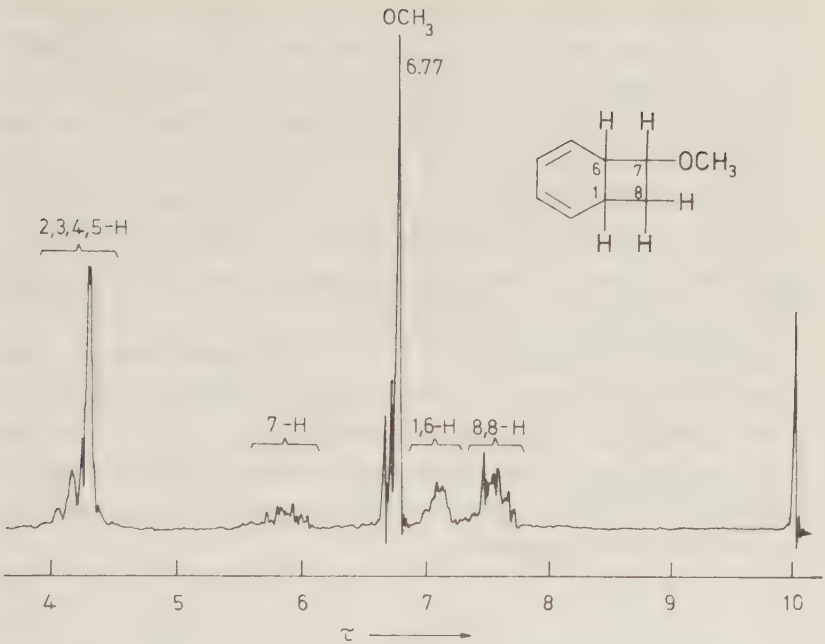


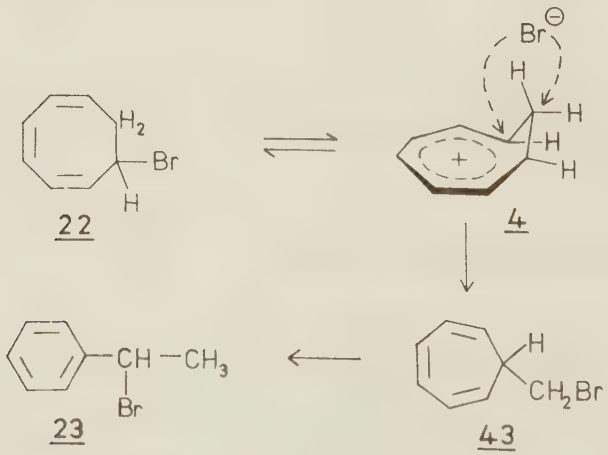
Abb. 21: ^{1}H-NMR-Spektrum eines Gleichgewichtsgemisches (bei 70°) aus 41 und 42 in Deuterochloroform bei +37°

B. Homotropylium-Ion und Bromid-ionen

Die reversible Reaktion des Bromid-ions mit dem Homotropylium-Ion (4) zu 7-Brom-cyclooctatrien-(1.3.5) (22) wurde im vorhergehenden Kapitel besprochen. 22 liegt bei höheren Temperaturen im Gleichgewicht mit seinem Valenztautomeren 37 vor (24). Langsam wandelt es sich in (1-Bromäthyl)-benzol (23) um (23). Die Umlagerungsgeschwindigkeit wird in polaren Lösungsmitteln erhöht, und das intermediäre Auftreten von 1-Brommethyl-cycloheptatrien-(2.4.6) (43) wurde NMR-spektroskopisch beobachtet (25).

In Schwefeldioxid ionisiert 22 reversibel zu 4-Br. Oberhalb -25° tritt eine irreversible Reaktion hinzu: Es erscheinen die Banden von 43, die allmählich wieder verschwinden und durch Linien von 23 ersetzt werden. Reines 43 ist zwar nicht bekannt, eine angereicherte Probe konnte aber erhalten werden (25). Das 2 H-Dublett bei τ 6.20 ist der Brommethylgruppe von 43 zuzuschreiben (τ 6.22 beim entsprechenden Alkohol) und diente zur Konzentrationsbestimmung. Das (1-Brom-äthyl)-benzol (23) wurde NMR-spektral mit einem authentischen Präparat verglichen; die Konzentration wurde aus der Integration des Methyl-Dubletts bei τ 7.92 ermittelt.

Quantitativ wurde die Umlagerung bei -4,5° in Schwefeldioxid verfolgt. 4 verschwand bei dieser Temperatur ungefähr mit einer Halbwertszeit von 6 Min.; die Umlagerung zu 23 war von Nebenreaktionen begleitet. Abb. 22 zeigt, daß die Konzentration von 43 durch ein Maximum geht. Die zu erwartende Induktionszeit in der Bildung von 23 war wohl zum Zeitpunkt der ersten Konzentrationsbestimmung schon abgelaufen.



Löste man ein Gemisch aus 22 und 37 in Schwefeldioxid, so ionisierte nur der Monocyclus 22. Wurde diese Probe für 30 Min. auf 0° erwärmt, so bildete sich aus dem Homotropylium-bromid (4-Br) (1-Brom-äthyl)-benzol (23), wäh-

rend die Linien des Bicyclus 37 erhalten blieben. Dies zeigt, daß die Umlagerung nicht über den Bicyclus 37 verläuft.

Die beschleunigende Wirkung polarer Lösungsmittel auf die Umlagerung, sowie die in Schwefeldioxid beobachtete Ionisation von 22 zu 4-Br zwingt zu dem Schluß, daß das Homotropylium-bromid (4-Br) die erste Stufe auf dem Weg der Umlagerung ist. Der Folgeschritt wird vom nucleophilen Bromid-ion eingeleitet; 4 in konz. Schwefelsäure überdauert nämlich selbst einstündiges Erhitzen auf +56° unverändert.

Die Ambivalenz von 4 als Elektrophil beschränkt sich nicht auf die 1- und 7-Position. 4c vermag als hyperkonjugierte Grenzformel die Elektrophilie der 8-Stellung zu versinnbilden.

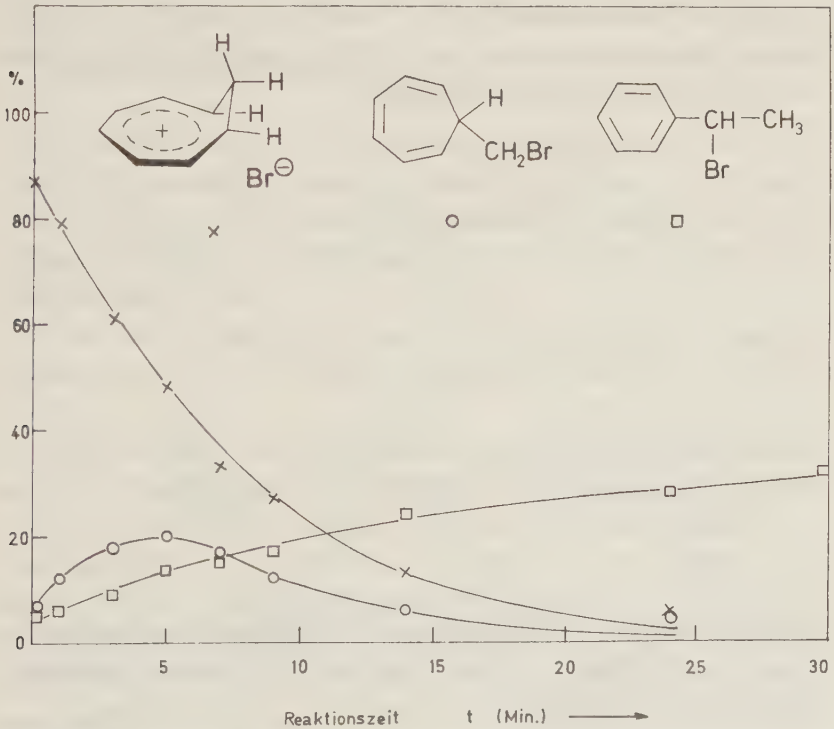
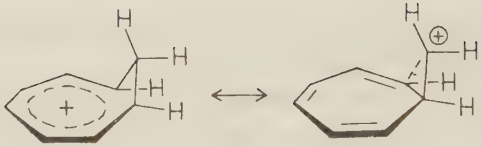


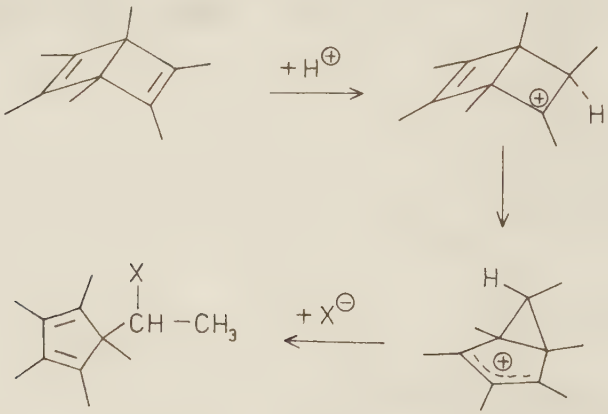
Abb. 22: Umlagerung von Homotropylium-bromid (4-Br) zu 43 und 23 in Schwefeldioxid bei -4.5°



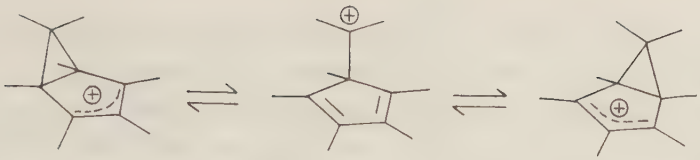
4 4c

In Konkurrenz zur reversiblen Bildung von 22 durch Angriff des Bromid-ions auf die Stellung 1 von 4 tritt ein Angriff auf das gesättigte Kohlenstoffatom 8 ein. Man kann die Ringkontraktion 4 ⟶ 43 auch als vom Bromid-ion ausgelöste S_N2-Reaktion betrachten.

Ein ähnliches Reaktionsschema mit dem Angriff eines Nucleophils auf ein gesättigtes Kohlenstoffatom formulierten PAQUETTE und KROW (26) für elektrophile Additionen an Hexamethyl-dewarbenzol.



WINSTEIN und CHILDS (27) postulierten die Delokalisierung von positiver Ladung auf eine sp^3-Brücke, um die Umlagerungen des Heptamethyl-cyclopentadienyl-kations zu erklären.



Zu beachten ist dabei allerdings, daß in den zitierten Beispielen ein Cyclopropanring vorliegt und es sich eigentlich um Umlagerungen eines Cyclopropylcarbinyl-kations handelt. Beim Homotropylium-kation (4) hingegen beinhaltet die 1.7-Wechselwirkung nur einen geringen σ -Anteil.

C. 8-Chlor-homotropylium-Ionen und Methanol

Setzte man endo- oder exo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonat (8- oder 9-$SbCl_6$) mit Kaliumcarbonat in Methanol bei -50° um, so erhielt man 80 % Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbaldehyd-(1)-dimethylacetal (18). Auch exo-8-Chlor- und exo-8-Jod-homotropylium-tetrafluoroborat (9- und 27-BF_4) ergaben das gleiche Produkt.

Die olefinischen Protonen von 18 absorbieren in 3 gut voneinander abgesetzten Multipletts (Abb. 23), das Acetalproton erscheint als Dublett bei τ 5.37 mit J = 7.8 Hz.

Es sei daran erinnert, daß COPE, NELSON und SMITH (12) das gleiche Acetal 18 zu 69 % erhielten, als sie das trans-7.8-Dichlor-bicyclo [4.2.0] octadien-(2.4) (15) mit Natrium-methanolat in siedendem Methanol behandelten. Vermutlich wird auch dort über eine kleine Gleichgewichtskonzentration an 13 (bei 0° 1 % (17)) 8-Chlor-homotropylium-Ion gebildet. Man darf annehmen, daß das letztere 7-Chlor-8-methoxy-cyclooctatrien-(1.3.5) (44) ergibt, das erneut Ionisation, jetzt zum Homotropylium-Ion 45, erleidet. 45 könnte nun unter dem Einfluß eines Methanolat-ions die gleiche Ringkontraktion zu 18 eingehen, wie sie oben für 4 ⟶ 43 beschrieben wurde. Wahrscheinlicher ist wohl der

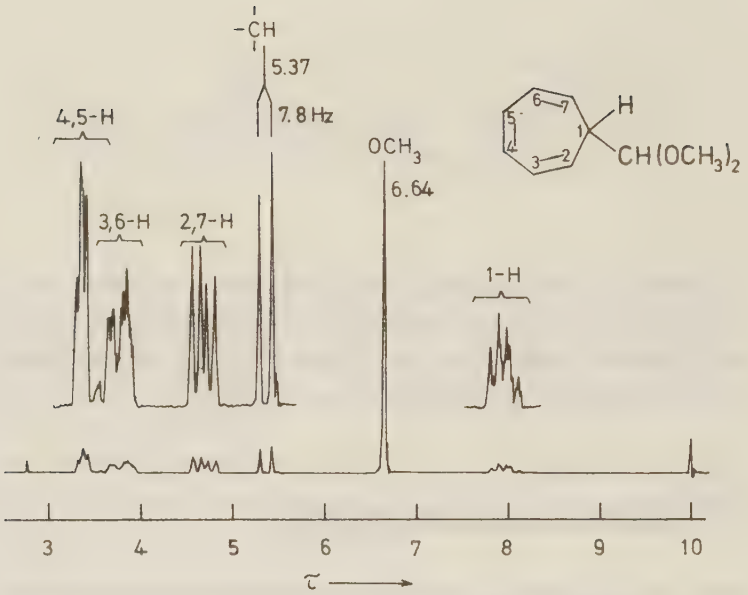
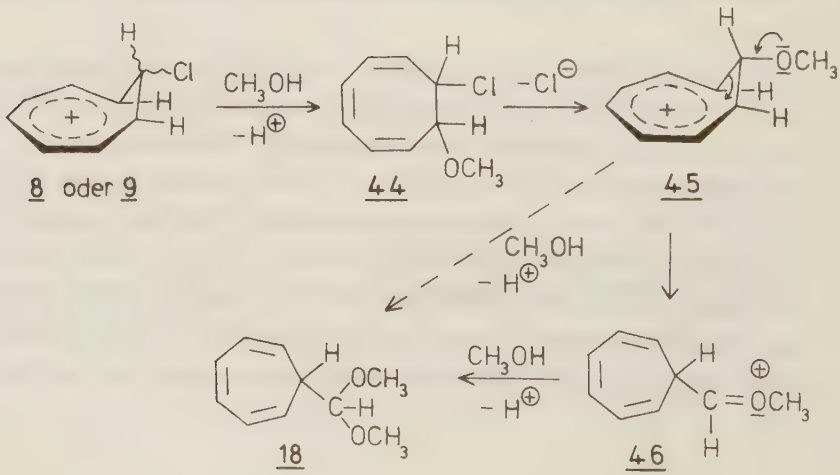
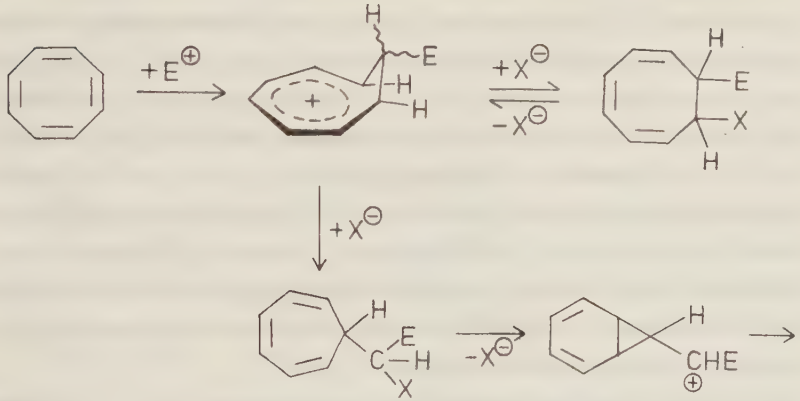


Abb. 23: ^{1}H-NMR-Spektrum von Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbaldehyd-(1)-dimethylacetal (18) in Deuterochloroform bei +37°

intramolekulare Übergang des Carbonium- in das Oxonium-Ion 46, wie nachstehend formuliert:

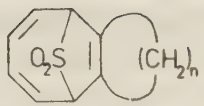


Eine analoge Reaktionsfolge dürfte allgemein den Umlagerungen von Cyclooctatetraen- bzw. Cyclooctatrien-(1.3.5)-Derivaten in 7-substituierte Cycloheptatriene zugrunde liegen. Ein elektrophiler Angriff von E^+ führt das Cyclooctatetraen- in das Homotropylium-System über, das im Gleichgewicht mit einer Cyclooctatrien-(1.3.5)-Verbindung stehen kann. In Konkurrenz damit kann das Nucleophil X^- die Ringkontraktion auslösen. Diese irreversible Umlagerung tritt ein, wenn sich das Homotropylium-Ion leicht bilden kann und X^- stark nucleophil ist (4-Br), oder wenn durch einen elektronenliefernden Substituenten E das homoaromatische System abgeschwächt ist (28c, 45). Die substituierten Cycloheptatriene können sich in Benzolderivate umlagern, wie oben für 43 ⟶ 23 angeführt. Dabei ist eine Cyclopropylcarbinyl-Zwischenstufe wahrscheinlich (28).

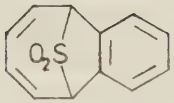


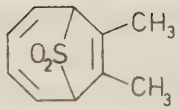
VII. 9-Thia-bicyclo[4.2.1]nonatrien-(2.4.7)-9.9-dioxid

Das cyclische "Cyclooctatetraen-Sulfon" war bislang unbekannt. Erst während der Niederschrift dieser Arbeit machten PAQUETTE, WINGARD und MEISINGER (28a) die nachstehenden cyclischen Sulfone durch "bishomokonjugative" RAMBERG-BÄCKLUND-Umlagerung, ausgehend von Propellan-Systemen, zugänglich.



n = 4,5





Die im folgenden beschriebene Darstellung des Grundkörpers besticht durch Einfachheit und gute Ausbeute.

A. Darstellung und strukturelle Sicherung

Die Umsetzung von Cyclooctatetraen (5) mit 2 Mol Antimonpentachlorid lieferte endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonat (8-$SbCl_6$) (S. 7). Beim Versuch, eine analoge Reaktionsfolge mit 5 und Antimonpentafluorid zur Darstellung von 8-Fluor-homotropylium-Ionen zu benutzen, setzte ich 5 in Schwefeldioxid mit 5.4 Äquivalenten Antimonpentafluorid um. Das bei -40° aufgenommene NMR-Spektrum zeigte das Vorliegen einer in endo-8-Stellung substituierten Homotropylium-Spezies an. Nach einstündigem Erwärmen auf Raumtemperatur entstand ein in exo-8-Stellung substituiertes Homotropylium-Ion. Das Fehlen einer H-F-Kopplung im NMR-Spektrum überraschte und weckte Zweifel am Auftreten des 8-Fluor-homotropylium-Salzes.

Das Verständnis des Reaktionsgeschehens bahnte sich an, als 5 in Schwefeldioxid vorgelegt und 1 Äquivalent Antimonpentafluorid bei -70° zugegeben wurde. Nach dem Aufarbeiten mit Wasser konnten 95 % einer kristallinen Verbindung isoliert werden, deren Zusammensetzung einem Addukt von Schwefeldioxid an Cyclooctatetraen entsprach. Das IR-Spektrum (Abb. 24) wies mit Absorptionen bei 1115 und 1300 cm^{-1} auf eine Sulfon-Gruppe hin; Sulfone zeigen in den Bereichen 1120 - 1350 cm^{-1} je eine intensive Bande, die im Festzustand oft Anzeichen von Aufspaltung tragen (29).

Das UV-Spektrum mit Maxima bei 278 und 225 nm schließt zwar eine Verbindung mit unkonjugierten Doppelbindungen aus, vermag aber nicht zwischen einem Cyclooctatrien-(1.3.5)- und einem Cyclooctatrien-(1.3.6)-System zu unterscheiden. Im

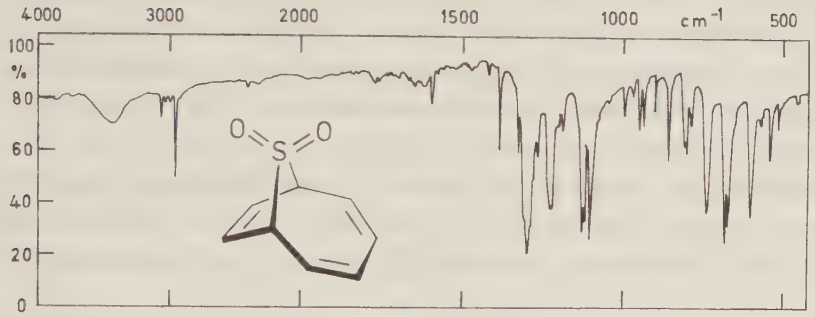


Abb. 24: IR-Spektrum (KBr-Preßling) von 9-Thia-bicyclo [4.2.1] nonatrien-(2.4.7)-9.9-dioxid (47)

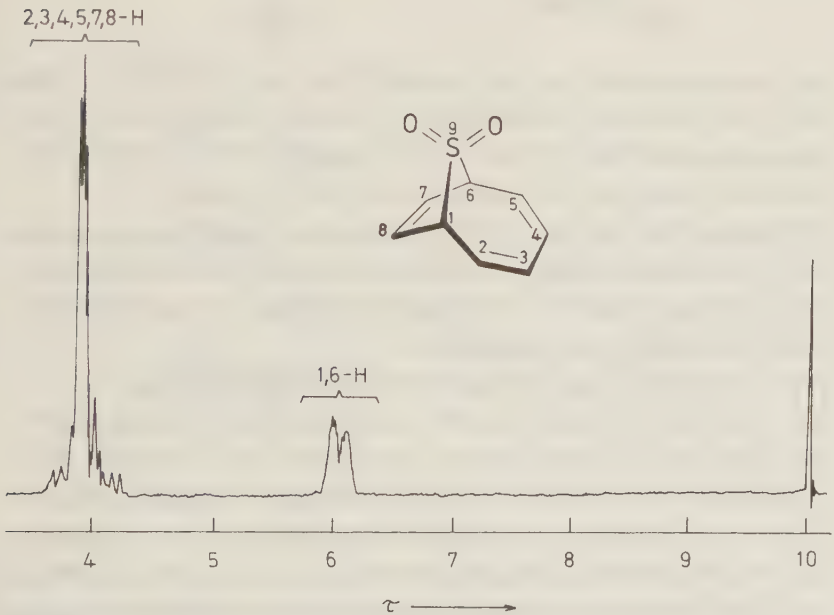
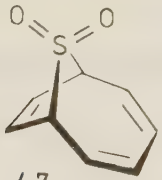


Abb. 25: ^{1}H-NMR-Spektrum von 9-Thia-bicyclo [4.2.1] nonatrien-(2.4.7)-9.9-dioxid (47) in Deuterochloroform bei +37°

NMR-Spektrum (Abb. 25) liegt, zentriert um τ 3.92, ein enges, feinstrukturiertes Multiplett von 6 olefinischen Protonen, während bei 6.06 eine Doppelbande mit Feinaufspaltung für 2 allylische Protonen auftritt. Einstrahlen der Frequenz der olefinischen Protonen läßt das Signal bei τ 6.06 zu einem Singulett zusammenbrechen. Diese Beobachtung verrät die Symmetrie der Verbindung; für die Gruppierung CH-S(O)-O-CH wäre eine Differenz der chemischen Verschiebung der beiden Protonen von mindestens 1.2 ppm zu erwarten gewesen (vgl. (30)). Damit sind nur noch die Strukturformeln 47 und 48 diskussionswert.



47

48

Die Verbindung 48 sollte wie alle Episulfone leicht unter Schwefeldioxid-Abspaltung in das Olefin, also Cyclooctatetraen, übergehen. Das hier isolierte Cyclooctatetraen-Schwefeldioxid-Addukt läßt sich hingegen bei 110° im Hochvakuum unverändert sublimieren und zersetzt sich erst bei 192.5-193°.

Die eindeutige Sicherung der Formel 47 gelang durch Entkopplungsexperimente am 100 MHz-NMR-Spektrum in Hexadeuterobenzol (Abb. 26). Dieses Lösungsmittel bietet den Vorteil, die Absorption der olefinischen Protonen auf einen größeren Frequenzbereich auszuspreizen.

Bei τ 6.90 (310 Hz) liegt die Doppelbande der allylischen Protonen 1,6-H. Von den olefinischen Protonen absorbieren zwei (3,4-H) bei τ 4.3-4.6 (540-570 Hz) und vier (2,5,7,8-H) bei τ 4.7-5.0 (500-530 Hz). Einstrahlen bei 310 Hz (1,6-H) brachte bei 540-570 Hz (3,4-H) keine Veränderung, während bei 517 Hz ein Singulett (7,8-H) aus einem Liniensystem (2,5-H) hervortrat. Das Aufspaltungsbild der olefinischen Protonen war nun das eines AA' BB'-Spektrums, das noch von einem Singulett bei τ 4.83 überragt wurde. Einstrahlen der Frequenz der Protonen in 2,5,7,8-Stellung (516 Hz) ergab bei 310 Hz (1,6-H) ein Singulett. Bestrahlen bei 555 Hz (3,4-H) ließ die Doppelbande bei

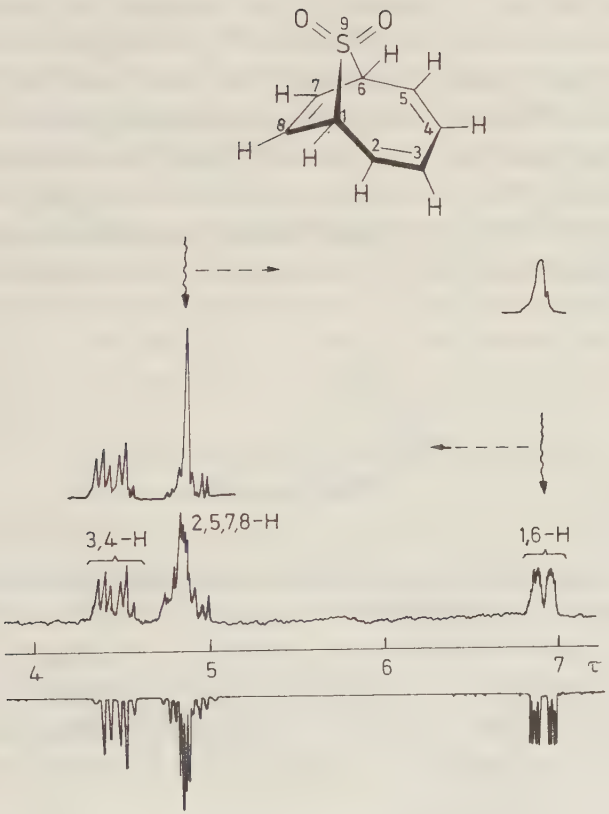
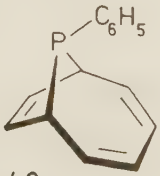


Abb. 26: Experimentelles (mit Doppelresonanzmessungen) und berechnetes 100 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 9-Thia-bicyclo [4.2.1] nonatrien-(2.4.7)-9.9-dioxid (47) in Hexadeuterobenzol bei +60°

310 Hz (1,6-H) und auch die intensive Bandengruppe bei 517 Hz (7,8-H) unverändert, während der Untergrund der kleineren Linien (2,5-H) nicht mehr beobachtbar wurde. Diese Erscheinungen sind nur mit der Formel 47 zu vereinbaren.

Eine glänzende Bestätigung der Zuordnung bot die Berechnung des NMR-Spektrums mit Hilfe des Computer-Programms LAME[a]. Als chemische Verschiebungen (in Hz) wurden eingesetzt: 1,6-H 310, 2,5-H 516, 3,4-H 555, 7,8-H 517. Wegen der mäßigen Löslichkeit von 47 in Benzol wurde keine genügend gute Auflösung des NMR-Spektrums erzielt, die die Entnahme von genauen Kopplungskonstanten ermöglicht hätte. Es wurden deshalb die Werte verwendet, die KATZ, NICHOLSON und REILLY (31) durch exakte Analyse des NMR-Spektrums von 9-Phenyl-9-phospha-bicyclo [4.2.1] nonatrien-(2.4.7) (49) ermittelt hatten.



49

Die Übereinstimmung zwischen experimentellem und berechnetem Spektrum war mit den eingesetzten Kopplungskonstanten vorzüglich:

$J_{1,2} = J_{5,6} = 7.8$ Hz
$J_{2,3} = J_{4,5} = 11.5$ Hz
$J_{2,4} = J_{3,5} = 0.8$ Hz
$J_{2,5} = 0.8$ Hz
$J_{3,4} = 8.0$ Hz
$J_{1,7} = J_{6,8} = -0.5$ Hz
$J_{1,8} = J_{6,7} = 4.7$ Hz
$J_{7,8} = 6.3$ Hz

---

a) Herrn Dr. R. KNORR danke ich für die Überlassung des Programms und die Unterweisung in die Benützung.

B. Ringöffnung mit Antimonpentafluorid

Wird das cyclische Sulfon 47 in Schwefeldioxid mit einem Mol Antimonpentafluorid umgesetzt, so ändert sich der Habitus des NMR-Spektrums nicht, die Allylprotonen (1,6-H) erfahren aber eine Verschiebung von τ 5.88 nach 5.14, während die Lage der Absorption der olefinischen Protonen praktisch gleich bleibt (τ 3.86 und 3.81). Diese Verschiebung interpretieren wir mit einer Komplexierung des Antimonpentafluorids an der Sulfon-Gruppe. Die starke elektronen-anziehende Wirkung des SbF_5 vermindert den τ-Wert von 1- und 6-H.
Setzte man hingegen 47 mit mindestens zwei Mol Antimonpentafluorid in Schwefeldioxid bei -70° um, so zeigte das NMR-Spektrum bei -40° eine in endo-8-Stellung substituierte Homotropylium-Spezies (Abb. 27). Man erhielt das schon von der Umsetzung von Cyclooctatetraen (5) mit überschüssigem SbF_5 in Schwefeldioxid her bekannte Spektrum (S. 66). Von der Stöchiometrie der Reaktion her vermuten wir, daß die SO_2-Gruppe nunmehr mit 2 Mol SbF_5 komplex-gebunden vorliegt.
Bei τ 1.0 - 2.0 liegt das strukturierte Multiplett der 5 Ringprotonen 2- bis 6-H, bei 3.63 fallen die Absorptionen von 3 Protonen (1-, 7- und 8x-H) zusammen. Die chemischen Verschiebungen wurden gegen internes Cyclooctatetraen (τ 4.24) in einer separaten Probe bestimmt.
Erwärmte man obige Probe eine Stunde auf Raumtemperatur und nahm erneut das NMR-Spektrum bei -40° auf (Abb. 28), so wird das Vorliegen des exo-8-substituierten Homotropylium-Ions 51 angezeigt. Die beiden Protonen 1- und 7-H erscheinen als Doppeldublett bei τ 3.56 ($J_{1,2}$ = 7.6 Hz, $J_{1,8n}$ = 8.8 Hz) und das Triplett bei 8.96 ist dem endo-8-H zuzuordnen ($J_{1,8n} = J_{7,8n}$ = 8.8 Hz).

Erst das zweite Mol Antimonpentafluorid kann also die Brücke der Sulfon-Gruppierung von 47 aufbrechen, wobei sich ein Zwitterion mit Homotropylium-Struktur ausbildet. Die Isolierung der beiden Homotropylium-Derivate wurde nicht versucht.

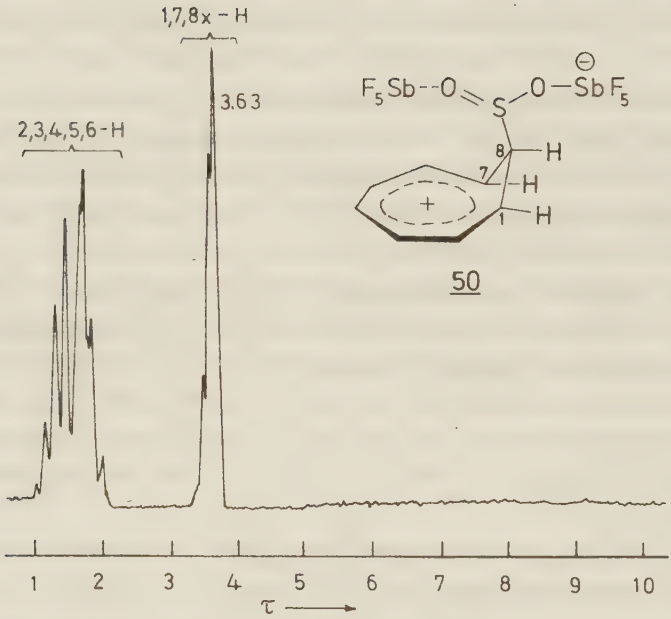


Abb. 27: ^{1}H-NMR-Spektrum des Homotropylium-Zwitterions 50 in Schwefeldioxid bei -40°

Es sei darauf hingewiesen, daß die Reaktion von Metall- oder Alkylfluoriden mit Antimonpentafluorid nicht SbF_6^- sondern $Sb_2F_{11}^-$ als komplexes Anion liefert (32, 33). Zur Stabilisierung des Fluorid-ions sind also ebenfalls zwei Mole SbF_5 nötig.

An dieser Stelle soll kurz auf ^{19}F-Kernresonanz-Messungen eingegangen werden. Signale mit genügend kleiner Halbwertsbreite wurden erst bei -80° erhalten; oberhalb von -70° sind die Absorptionen - wahrscheinlich aufgrund von Austauschvorgängen - so breit, daß keine diskreten Linien mehr zu sehen sind. Da aber Schwefeldioxid bei -73° bereits fest wird, mußte mit unterkühlten Lösungen gearbeitet werden. Die Lösungen mit den Produkten aus Sulfon 47

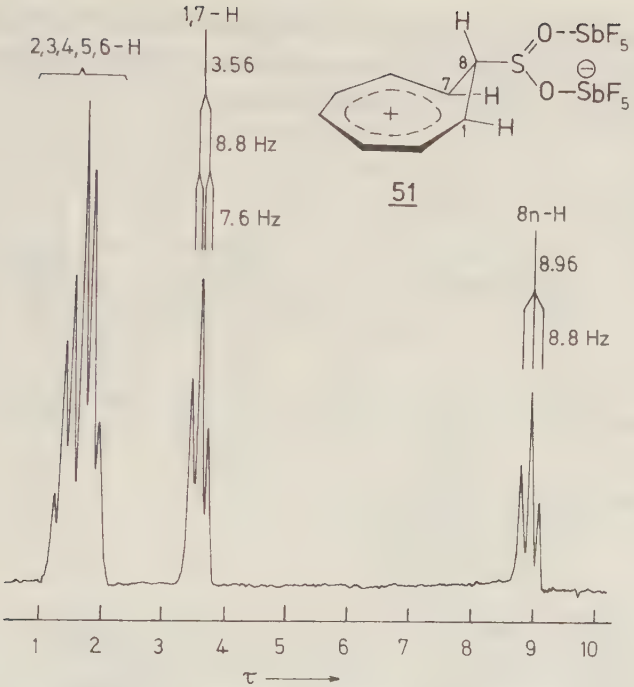


Abb. 28: ^{1}H-NMR-Spektrum des Homotropylium-Zwitterions 51 in Schwefeldioxid bei -40°

und Antimonpentafluorid in Schwefeldioxid kristallisierten bei -80° so schnell aus, daß keine ^{19}F-NMR-Messungen möglich waren. Hingegen gelang die NMR-Aufnahme bei Lösungen, die aus Cyclooctatetraen und Antimonpentafluorid in Schwefeldioxid erhalten wurden und die laut ^{1}H-NMR-Spektrum dieselbe Homotropylium-Verbindung enthielten, auch bei -80°; Verunreinigungen verzögerten vermutlich die Kristallisation.

5 wurde mit SbF_5 in Mengen, die von 1 : 1 bis 1 : 5.4 variierten, umgesetzt. Wiedergegeben sei das Spektrum (Abb. 29), das aus der Reaktion von 5 mit der 4.4-fachen molaren Menge an SbF_5 in Schwefeldioxid erhalten wurde, da hierbei die einzelnen Spezies nebeneinander zu beobachten sind. Die chemi-

schen Verschiebungen wurden bei einer Probe gegen internes Perfluor-cyclobutan gemessen und auf Trichlorfluormethan bezogen, das in Schwefeldioxid um 133 ppm bei tieferem Feld erscheint als Perfluor-cyclobutan.

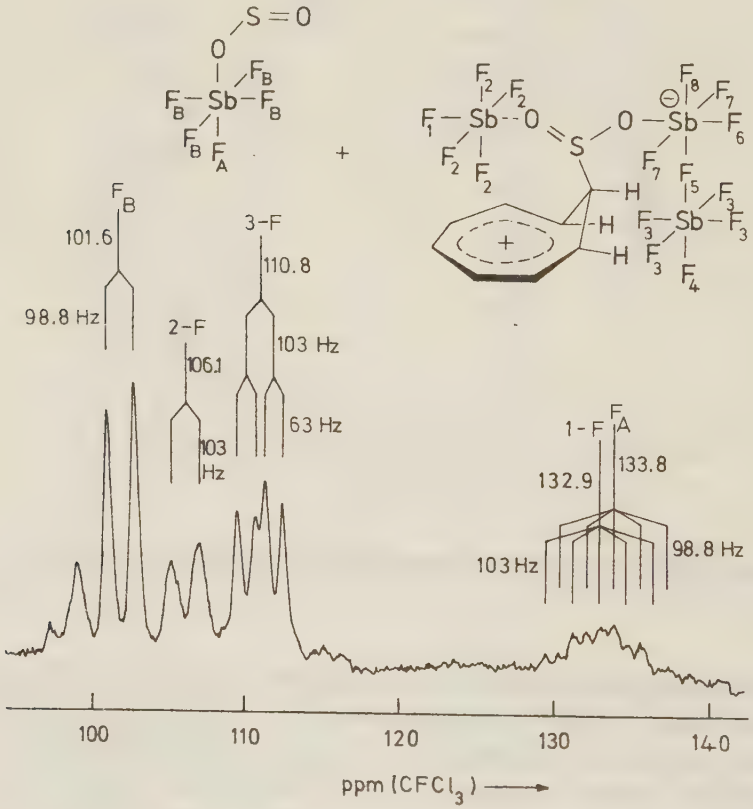
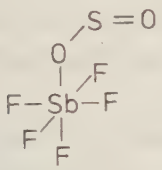


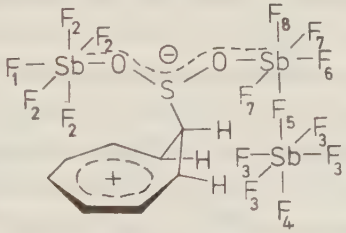
Abb. 29: ^{19}F-NMR-Spektrum der Mischung aus Cyclooctatetraen (5) und der 4.4-fachen molaren Menge an Antimonpentafluorid in Schwefeldioxid bei -80°

Das Dublett bei 101.6 ppm (J = 98.8 Hz) und ein Quintett bei 133.8 ppm (J = 98.8 Hz) sind dem Komplex aus SbF_5 und SO_2 zuzuordnen (vgl. (32)). Diese

Spezies (52) trat erst bei einem Verhältnis von SbF_5 zu 5 größer als 3 : 1 in Erscheinung. Das Dublett bei 106.1 ppm (J = 102.5 Hz) ist schon bei einem Verhältnis von SbF_5 zu 5 von 1 : 1 zu sehen und stellt die Absorption von 4 Fluoratomen (2-F) von an 47 koordiniertem SbF_5 dar, die durch Kopplung mit dem fünften Fluoratom (1-F) zu einem Dublett aufspaltet. Das einzelne F-Atom (1-F) ist entsprechend als Quintett bei 132.9 ppm zu finden (J = 102.5 Hz). Bei 110.8 ppm erscheint ein Dublett eines Dubletts (J_1 = 102.5 Hz, J_2 = 63.0 Hz); man hat es hier mit der Bande von 4 äquivalenten Fluoratomen (3-F) zu tun, die verschieden mit zwei Fluoratomen (4-, 5-F) koppeln.



52



53

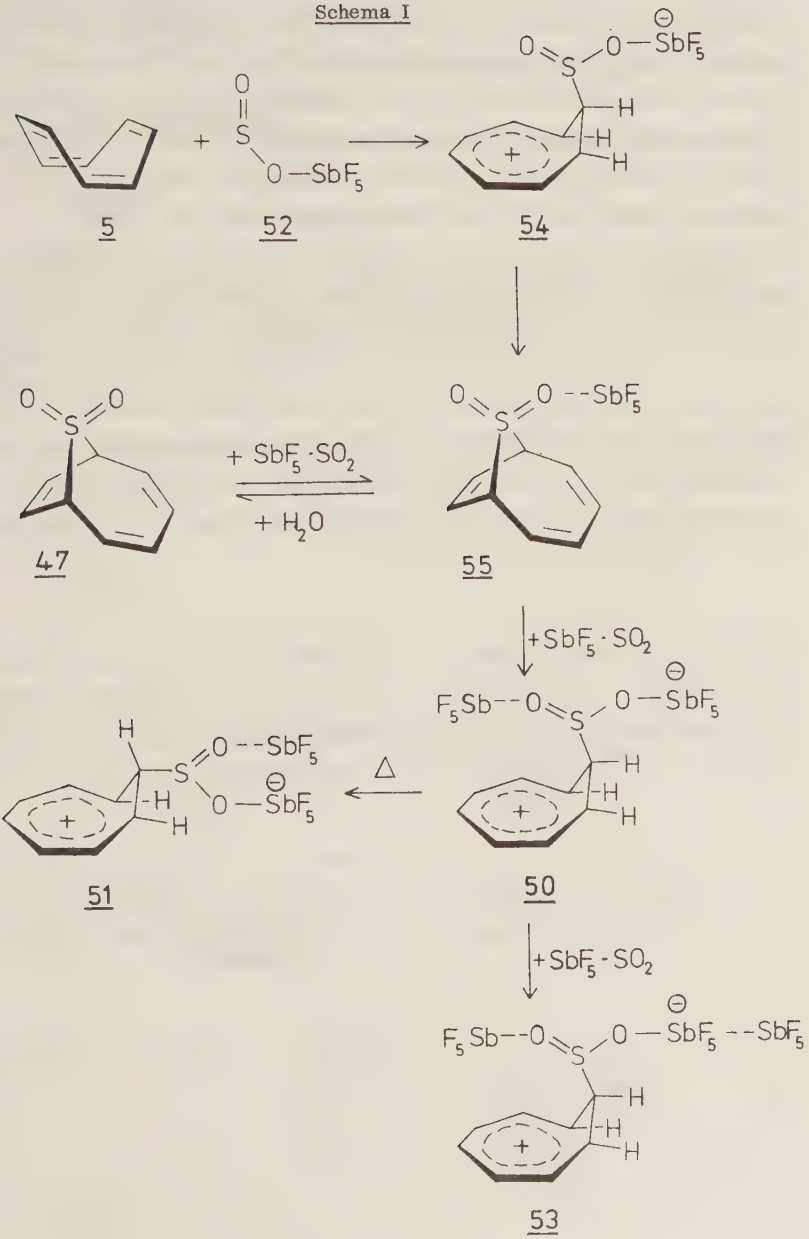
Ein Vergleich mit der Literatur (34) erlaubt, diese Absorption einem Zweikernkomplex aus zwei Antimonpentafluorid-Einheiten zuzuordnen, die über ein Fluoratom verbrückt sind. Da die bis jetzt bekannten 2 : 1-Komplexe von Antimonpentafluorid mit Basen cis-verknüpft sind (34), sei diese Anordnung auch hier angenommen. Die Absorptionen der restlichen Fluoratome (5, 6, 7, 8-F) sind nicht aus dem Untergrund zu entnehmen; die Bande bei 98.7 ppm ist nicht eindeutig zuzuordnen. Das ^{19}F-NMR-Spektrum läßt sich mit dem Zwitterion 53 vereinbaren. Zum Aufbrechen der Sulfonbrücke von 47 sind bereits 2 Mole an SbF_5 ausreichend. Da das Doppeldublett von 3-F bei 110.8 ppm erst bei einem Verhältnis von SbF_5 zu 5 größer als 2 : 1 erscheint, wird das zweite Mol SbF_5 am zweiten Sauerstoffatom der Sulfongruppe komplexiert. Wie bei anderen Komplexen ist auch hier die Bindung von SbF_5 über O-Atome gegenüber der über F-Atome bevorzugt (vgl. (34)).

C. Zum Bildungsmechanismus

Die im Vergleich zum Verhalten von Antimonpentachlorid so unterschiedliche Reaktion von Antimonpentafluorid mit Cyclooctatetraen (5) in Schwefeldioxid überraschte. Nun liegt aber Antimonpentafluorid nicht frei vor, sondern als 1 : 1-Komplex mit Schwefeldioxid (52), wie NMR-Studien (32, 34) und Röntgenstrukturanalyse (35) beweisen. Dieser Komplex kann sich elektrophil an 5 addieren. Wie bei den elektrophilen Angriffen eines Protons (5, 7) oder eines Chlor-kations (S. 7) auf 5 ist hier ein in endo-8-Stellung substituiertes Homotropylium-Ion (54) zu erwarten. 54 ist zwar nicht direkt beobachtbar, kann aber von überschüssigem Antimonpentafluorid in Form der Homotropylium-Zwitterionen 50 bzw. 53 stabilisiert werden.
Sind hingegen SbF_5 und 5 in äquimolaren Mengen vorhanden, so bricht das Zwitterion 54 zum Komplex 55 des kovalenten Sulfons 47 mit Antimonpentafluorid zusammen (Schema 1). Molekülmodelle lehren, daß der Ringschluß ohne besondere Ringspannung möglich ist. Der Komplex 55 hat eine höhere Basizität gegenüber SbF_5 als SO_2 und öffnet bei der Reaktion mit weiterem SbF_5 wieder die Sulfon-Brücke. So sind auch im ^{1}H-NMR-Spektrum einer Mischung, die durch Zutropfen einer molaren Menge 5 zu SbF_5 in Schwefeldioxid erhalten wurde, die Absorptionen des Homotropylium-Zwitterions 50, des Komplexes 55 und die von unverändertem 5 zu sehen, da ein Teil von 55 SbF_5 unter Weiterreaktion zu 50 verbraucht hat, bevor es sich mit 5 umsetzen konnte.

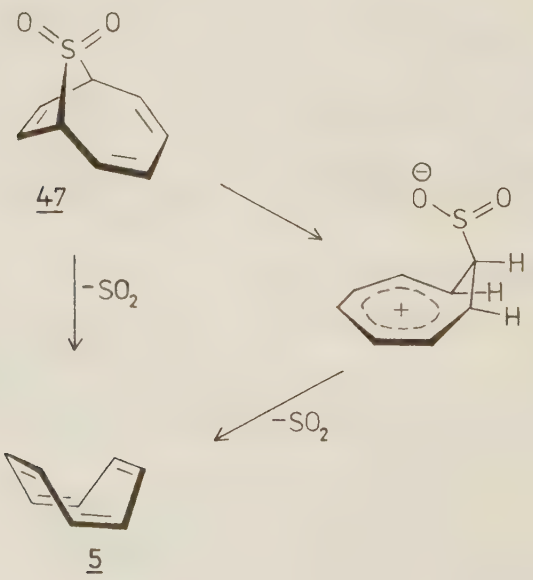
Zur Darstellung von 47 legt man somit besser 5 in Schwefeldioxid vor und tropft SbF_5 in SO_2 zu. Da SbF_5 an das Reaktionsprodukt gebunden bleibt - als 55 - ist ein Äquivalent SbF_5 nötig.
Das unterschiedliche Verhalten von Antimonpentachlorid (S. 7) bzw. Antimonpentafluorid (S. 66) gegenüber Cyclooctatetraen hat seine Gründe im niedrigeren Oxidationspotential von SbF_5 und in seiner höheren LEWIS-Acidität, die eine größere Elektrophilie des SO_2-Moleküls zur Folge hat.
Kann das Sulfon 47 aus den Komponenten auch ohne Gegenwart von SbF_5 entstehen? Die 1.4-Addition von SO_2 an 1.3-Diene ist ein thermisch erlaubter

Schema I



Prozeß (cheletrope Reaktion (36)); eine große Zahl von Addukten ist bekannt (37). Cyclooctatetraen (5) in flüssigem Schwefeldioxid bildet aber selbst nach 30 Tagen bei Raumtemperatur kein Addukt 47. Die Unfähigkeit von 5, SO_2 zu addieren, ist wahrscheinlich durch die starre Wannenkonfiguration bedingt, welche die Ausbildung eines quasi-planaren konjugierten 1.3-Diens verhindert. Die erzielte zweistufige Addition von SO_2 an 5 ist bedeutungsvoll für die Diskussion des Mechanismus der Addition von SO_2 an 1.3-Diene. In einigen Fällen scheint diese Addition über eine polare Zwischenstufe abzulaufen (37, 38), während bei anderen Beispielen ein Synchronmechanismus gesichert erscheint (39, 40, 41, 42).

Das Sulfon 47 bildet im Einspritzblock eines Gaschromatographen bei 345° praktisch quantitativ 5 zurück. Eine synchrone cis-Eliminierung von SO_2 ist disrotatorisch erlaubt, wenn man die 7.8-Doppelbindung von 47 einbezieht (39, 40). Die Eliminierung von SO_2 könnte aber auch in zwei Stufen über ein Homotropylium-8-sulfinat ablaufen.

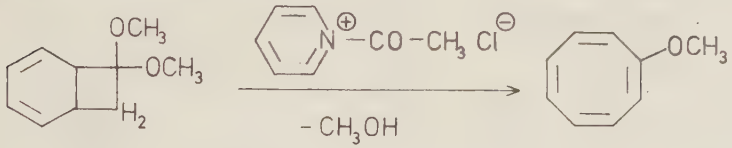


VIII. Cyclooctatetraen-Derivate und Dienophile

A. Methoxy-cyclooctatetraen

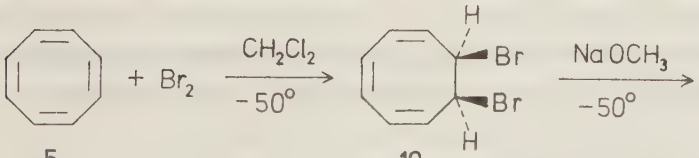
1. Darstellung

Als erstes Verfahren wurde die Abspaltung von Methanol aus 7.7-Dimethoxy-bicyclo [4.2.0] octadien-(2.4) (56) mit N-Acetyl-pyridinium-chlorid gewählt. Das Methoxy-cyclooctatetraen (32) war von Nebenprodukten begleitet, die sich nicht destillativ entfernen ließen.

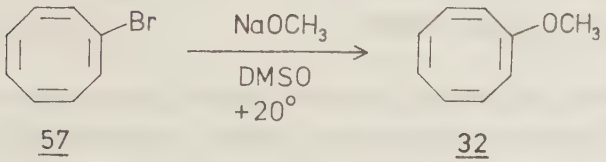


56 32

Umsetzung von Brom-cyclooctatetraen (57) mit Kalium-methanolat in Dimethylsulfoxid (DMSO) lieferte zu 69 % 32 (43). Es wurde ein "Eintopfverfahren" erarbeitet, nach dem aus Cyclooctatetraen (5) ohne Isolierung einer Zwischenstufe 75 % 32 erhalten werden. Tieftemperaturbromierung von 5 in Methylenchlo-



5 10



57 32

rid lieferte 10, das mit Natrium-methanolat 57 ergab. Ist überschüssiges Natrium-methanolat vorhanden, so wird beim Überwechseln in das Lösungsmittel Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur - über 1.2-Dehydro-cyclooctatetraen (44) - 32 gebildet.

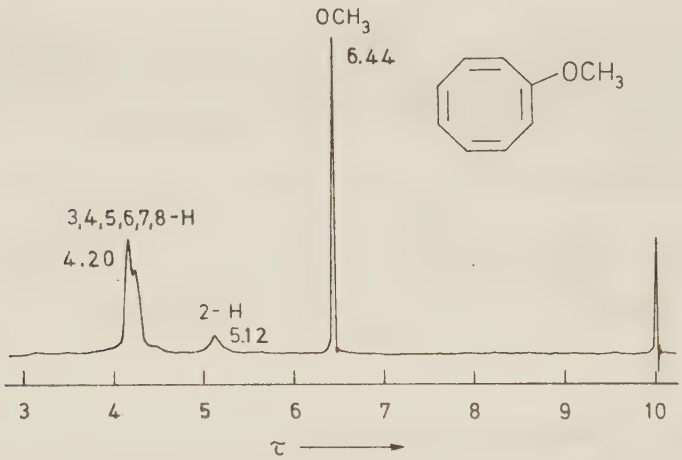
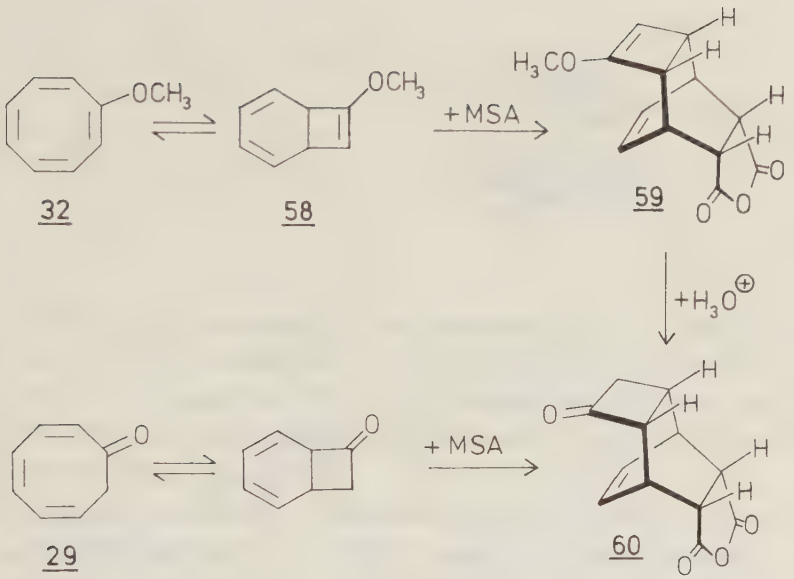


Abb. 30: ^{1}H-NMR-Spektrum von Methoxy-cyclooctatetraen (32) in Deuterochloroform bei +37°

Das Enoläther-proton 2-H bei τ 5.12 ist von den übrigen 6 Vinyl-H getrennt und nach hohem Feld verschoben. Aufgrund der Doppelbindungsverschiebung im Cyclooctatetraen-System ist das NMR-Spektrum temperaturabhängig (43).

2. Reaktion mit Maleinsäureanhydrid

Bei der Addition des Dienophils Maleinsäureanhydrid reagierte 32 über sein bicyclisches Valenztautomeres 58 nahezu quantitativ zum Addukt 59. Ein analoges Verhalten zeigten Cyclooctatetraen (5) selbst und Phenyl-cyclooctatetraen (38) (45).



Schon mit feuchtem Essigester ließ sich 59 zu 60 hydrolysieren, das auch aus Cyclooctatrienon (29) unabhängig bereitet wurde (46). Dieser Reaktionsfolge nach muß die Methoxy-gruppe in Stellung 3 gebunden sein, wie auch aus dem NMR-Spektrum (Abb. 31) geschlossen wurde. Das Cyclobuten-proton 4-H erscheint als Enoläther-proton bei höherem Feld, nämlich als Singulett bei τ 5.48.

Bemerkenswerterweise wurde kein zu 59 isomeres Addukt gefunden. Die alleinige Bildung von 59 ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß das Valenztautomere 58 von den verschiedenen stellungsisomeren Bicyclo [4.2.0] octadien-Derivaten besonders rasch mit Maleinsäureanhydrid abreagiert (vgl. die Verhältnisse bei 57 (47)).

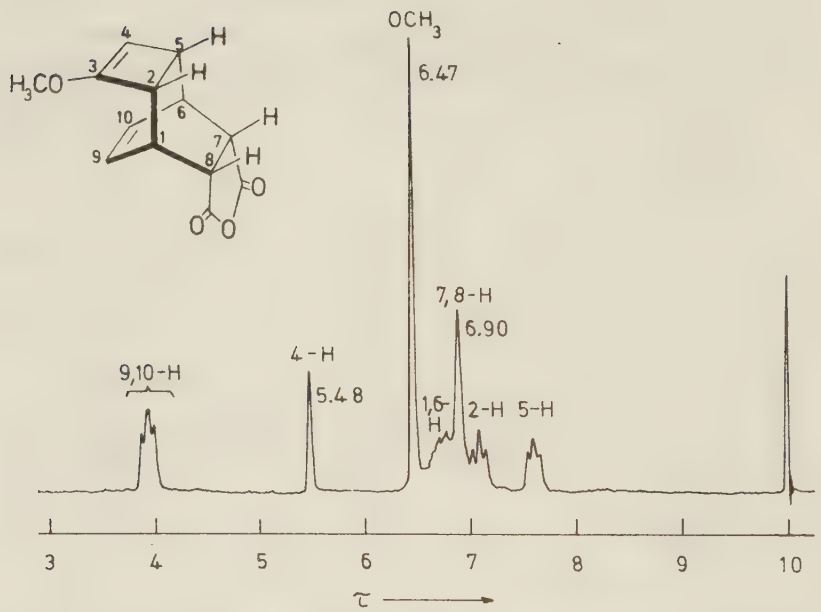
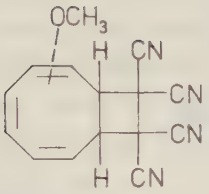
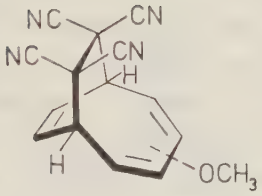


Abb. 31: ^{1}H-NMR-Spektrum von 3-Methoxy-tricyclo [4.2.2.$0^{2.5}$] decadien-(3.9)-dicarbonsäure-(7.8)-anhydrid (59) in $CDCl_3$ bei +37°

3. Reaktion mit Tetracyanäthylen

Bei der Reaktion des Dienophils Tetracyanäthylen mit Methoxy-cyclooctatetraen (32) entstanden zwei isomere Addukte 61 und 62 zu 99 % im Verhältnis 4 : 1. Wie die NMR-Spektren zeigen, leiten sich beide Addukte von monocyclischem 32, nicht von einem bicyclischen Valenztautomeren wie 58 ab, denn es sind 5 olefinische und 2 allylische Protonen zu sehen. Zwischen einem Bicyclo [6.2.0] decatrien- und einem Bicyclo [4.2.2] decatrien-System läßt die Doppelresonanz-Analyse der 100 MHz-NMR-Spektren für beide Isomere zugunsten der letzteren Möglichkeit auswählen.





Das 100 MHz-NMR-Spektrum von 61, dem Hauptprodukt (Abb. 32), wurde in einem Gemisch aus Deuterochloroform und Hexadeuterobenzol (5 : 2, v/v) aufgenommen, da C_6D_6-Zugabe die Absorption der olefinischen Protonen auf einen größeren Bereich spreizt und die Banden der allylischen Protonen vom Singulett der Methoxy-gruppe ablöst.

Bei τ 4.13 (587 Hz) liegt das Doppeldublett des Protons 4-H ($J_{3,4}$ = 9.5 Hz, $J_{4,5}$ = 12.3 Hz), gefolgt von dem AB-Teil eines ABXY-Systems um 4.43 (557 Hz) für die Protonen 9,10-H und dem Doppeldublett des Protons 5-H bei 4.64 (536 Hz) ($J_{4,5}$ = 12.3 Hz, $J_{5,6}$ = 9.0 Hz). Das Enolätherproton 3-H absorbiert bei höherem Feld (τ 5.00, 500 Hz) als Dublett eines Dubletts ($J_{3,4}$ = 9.5 Hz, $J_{1,3}$ = -1.5 Hz). Die Brückenkopfprotonen zeigen ausgeprägte Feinstruktur, 1-H bei τ 6.47 (353 Hz), 6-H bei 6.88 (312 Hz). Die Methoxy-gruppe absorbiert bei 6.68 (332 Hz).

Die Zuordnung ergab sich aus den Doppelresonanz-Messungen: Bestrahlen des Liniensystems um τ 4.43 (9,10-H) beeinflußt nur die Absorptionen der beiden Brückenkopfprotonen (1,6-H), Einstrahlen der Frequenz des Enolätherprotons 3-H bei 5.00 läßt das Doppeldublett für 4-H bei 4.13 zu einem Dublett zusammenbrechen und vereinfacht die Absorption des Protons 1-H bei 6.47. Bestrahlt man dieses Brückenkopfproton 1-H, so verschärft sich das Dublett für 3-H bei τ 5.00 (es verschwindet die Kopplung von -1.5 Hz) und es treten Veränderungen im Absorptionssystem von 9- und 10-H auf. Letzteres beobachtet man auch beim Bestrahlen des Brückenkopfprotons 6-H, außerdem vereinfacht sich das Doppeldublett für 5-H bei τ 4.64 zu einem Dublett. Innerhalb des Bereichs der olefinischen Protonen konnten wegen des geringen Unterschieds der chemi-

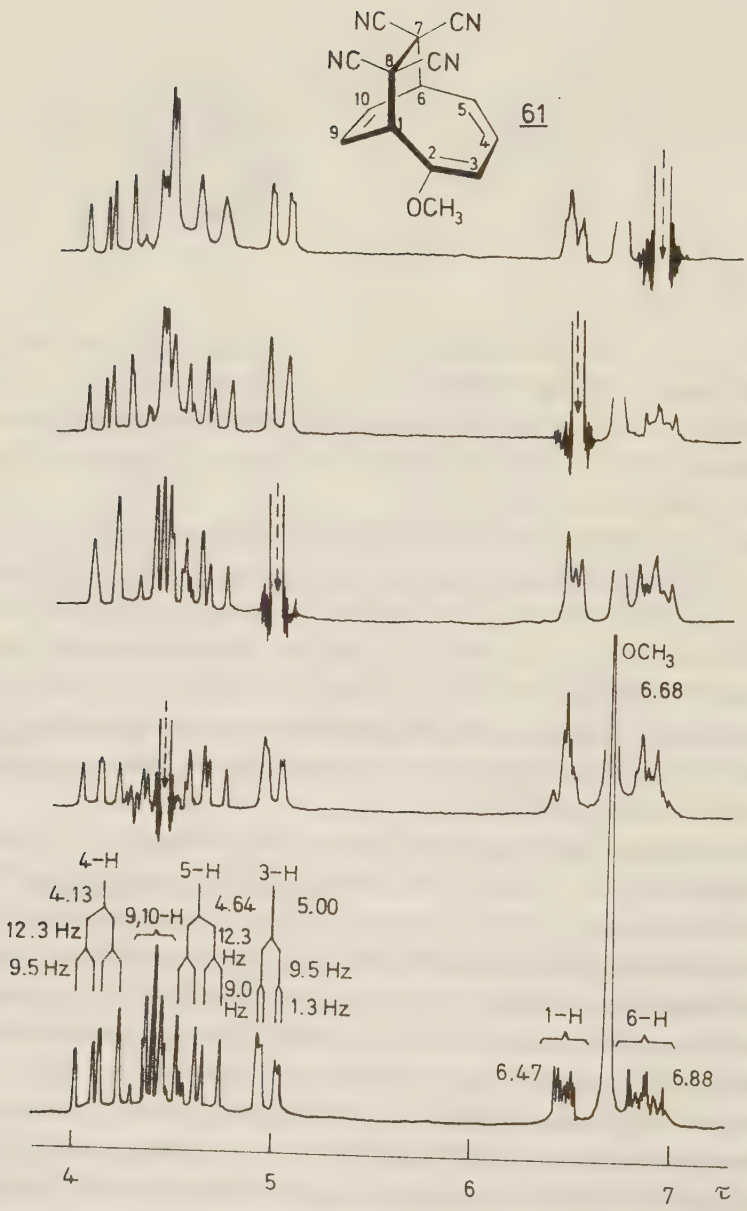


Abb. 32: ^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz) von 2-Methoxy-7.7.8.8-tetracyan-bicyclo [4.2.2 decatrien-(2.4.9) (61) in $CDCl_3/C_6D_6$ (5:2, v/v) bei +25°

schen Verschiebungen keine Entkopplungen erreicht werden. Linienaufspaltungen durch Spin-tickling-Experimente und Intensitätsänderungen aufgrund des Kern-OVERHAUSER-Effektes bestätigen dort die getroffene Zuordnung.
Mit den oben ermittelten Kopplungskonstanten und mit Werten der chemischen Verschiebungen, die aus einem Spektrum in $CDCl_3/C_6D_6$ (5:1, v/v) entnommen wurden (ein Spektrum mit der Sweep-width 250 Hz war nur in diesem Lösungsmittelgemisch aufgenommen worden), wurde mit Hilfe des Computer-Programms LAME ein theoretisches Spektrum berechnet und dieses durch Iteration an das experimentelle angenähert. Wie Abb. 33 zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen experimentellem und berechnetem Kernresonanzspektrum sehr gut.
Die Endparamter des berechneten Kernresonanzspektrums betragen:

Chemische Verschiebungen		Kopplungskonstenten		
H	(Hz)	J_i	j	(Hz)
1	359.01 ± 0.03	1	3	-1.53 ± 0.03
3	511.01 ± 0.02	1	9	7.72 ± 0.07
4	593.93 ± 0.03	1	10	-0.20 ± 0.08
5	547.04 ± 0.03	3	4	9.35 ± 0.04
6	326.97 ± 0.04	4	5	12.35 ± 0.04
9	574.81 ± 0.04	5	6	8.95 ± 0,05
10	569.07 ± 0.04	6	10	7.75 ± 0.07
		9	10	9.18 ± 0.05

Die Werte der übrigen Kopplungskonstanten sind innerhalb der Fehlergrenze (± 0.07 Hz) gleich Null.
Das Addukt 61 besitzt also die Struktur eines 2-Methoxy-7.7.8.8-tetracyan-bicyclo [4.2.2] decatriens-(2.4.9).
Das 100 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 62 zusammen mit den Bildern der Entkopplungen zeigt Abb. 34. Die 4 olefinischen Protonen 2,3,4,5-H absorbieren als kompliziertes Multiplett bei τ 3.9-4.6, das Enolätherproton 10-H als Dublett von Dubletts bei 5.48 (452 Hz) ($J_{1,10}$ =-1.2 Hz, $J_{6,10}$ = 8.0 Hz). Bei τ 6.60 (340 Hz) liegt das Doppeldublett des Brückenkopfprotons 1-H ($J_{1,2}$ =

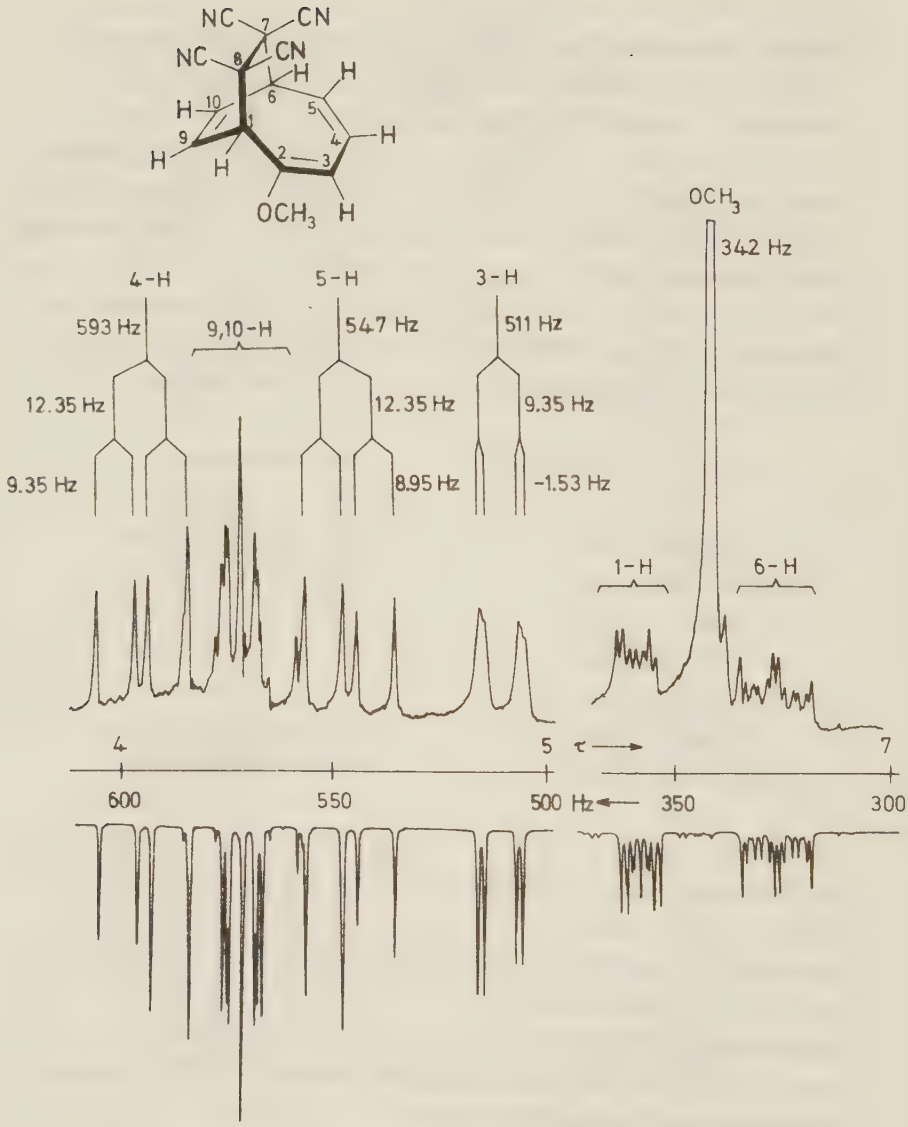


Abb. 33: Experimentelles und berechnetes 100 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 61 in $CDCl_3/C_6D_6$ (5 : 1, v/v) bei +25°

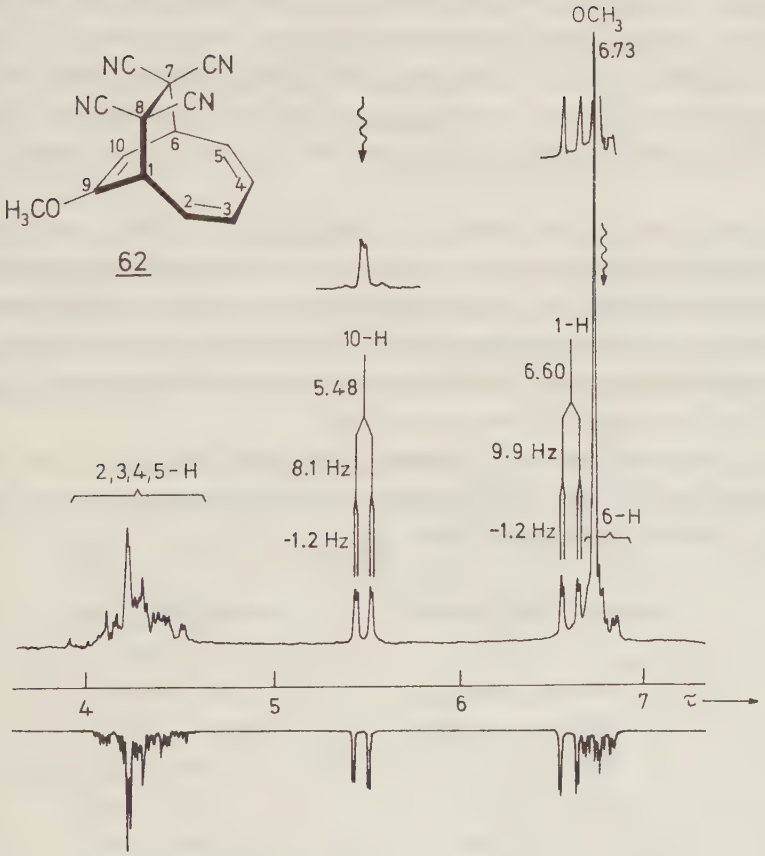


Abb. 34: Experimentelles und berechnetes 100 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 9-Methoxy-7.7.8.8-tetracyan-bicyclo [4.2.2] decatrien-(2.4.9) (62) in $CDCl_3/C_6D_6$ (6 : 4, v/v) bei +25°

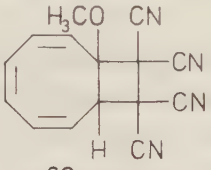
9,0 Hz, $J_{1,10}$ = -1.2 Hz), und unter dem Methoxy-Singulett bei 6.73 ist bei 6.76 (324 Hz) noch ein Teil der Absorption des Protons 6-H zu sehen.
Bestrahlen des Enolätherprotons 10-H bei τ 5.48 läßt die kleine Kopplung (1.2 Hz) in der Absorption des Brückenkopfprotons 1-H bei 6.60 verschwinden, die Veränderungen der Bande des Brückenkopfprotons 6-H sind unter dem intensiven Singulett der Methoxy-gruppe nicht genau festzustellen. Wird aber dieses Proton 6-H bestrahlt (τ 6.76), so bricht die große Kopplung in der Absorption des Enolätherprotons 10-H bei τ 5.48 zusammen. Das Enolätherproton 10-H koppelt also mit beiden Brückenkopfprotonen. Dies führte zwangsläufig zur Struktur 62.

Die olefinischen Protonen absorbieren in einem so engen Bereich, daß Veränderungen bei den Entkoppelungsexperimenten nicht eindeutig sind. Für die Berechnung des NMR-Spektrums von 62 wurden deshalb die chemischen Verschiebungen der Protonen 2,3,4,5-H geschätzt und für die Kopplungskonstanten die aus 61 ermittelten Werte eingesetzt. Berechnetes und experimentelles Spektrum von 62 stimmen überraschend gut überein (Abb. 34).
Da im olefinischen Bereich die Linienzuordnung etwas schwierig ist, sind die Parameter der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von 62 mit einem größeren Fehler behaftet als bei 61.

Chemische Verschiebungen		Kopplungskonstanten	
H	(Hz)	J_{ij}	(Hz)
1	339.84 ± 0.20	1 2	9.9 ± 0.4
2	558.29 ± 0.25	1 10	-1.0 ± 0.3
3	582.51 ± 0.32	2 3	13.0 ± 0.4
4	578.16 ± 0.39	3 4	8.5 ± 0.4
5	567.22 ± 0.39	4 5	14.5 ± 0.5
6	323.56 ± 0.21	5 6	7.9 ± 0.5
10	451.88 ± 0.25	6 10	8.1 ± 0.3

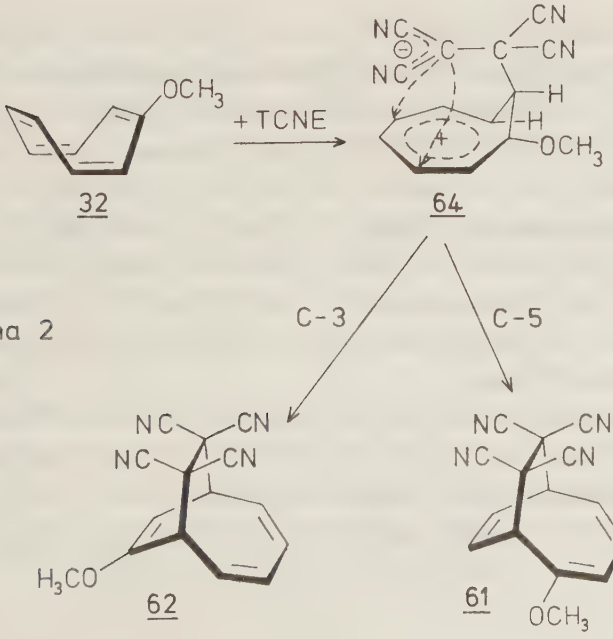
Die Reaktion von TCNE mit Methoxy-cyclooctatetraen (32) reiht sich also unter die 1.4-Cycloadditionen an das Cyclooctatetraen-System ein. Das stark elektro-

phile TCNE wartet nicht, bis sich aus 32 ein bicyclisches Tautomeres wie 58 gebildet hat, sondern addiert sich bereits an das elektronenreiche monocyclische 32. 32 reagiert aber dabei nicht wie ein einfacher Enoläther (48), denn dann sollte sich ein Addukt mit der Struktur 63 bilden.



63

Ein zweistufiger Mechanismus wie in Schema 2 wird dem Reaktionsablauf gerecht. 32 wird am elektronenreichsten Punkt, der 2-Stellung, angegriffen, wobei das Homotropylium-Zwitterion 64 entsteht. Zusammenbruch des Zwitterions erfolgt durch Bindungsschließung über die 3- oder 5-Stellung im Verhältnis 20 : 80.



Interessanterweise fand PAQUETTE (49) bei der Addition von N-Chlor-sulfonyl-isocyanat an 32 fast das gleiche Verhältnis zweier 1.4-Cycloaddukte (83 : 17). PAQUETTE hielt wie ich eine Homotropylium-Zwischenstufe für wahrscheinlich. Als Angriffspunkte beim Ringschluß vom Zwitterion 64 aus kommen die Positionen 1,3,5 und 7 in Frage. Warum Addukte mit einem Cyclobutan-Ring nicht auftraten ist unklar.

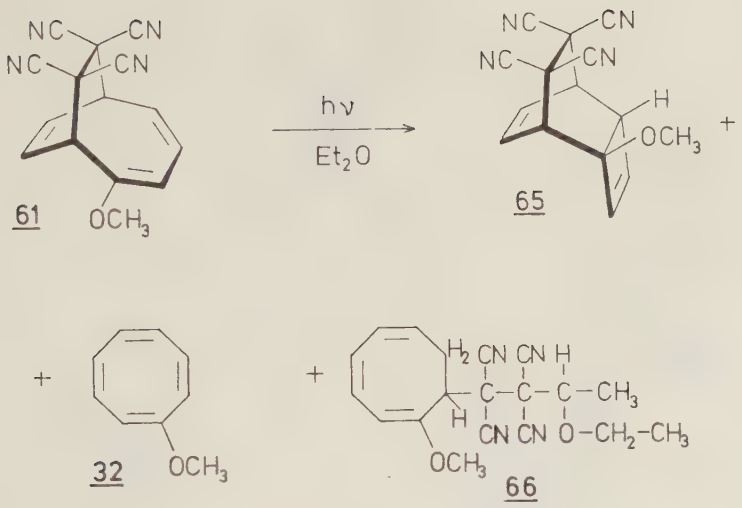
Das Zwitterion ließ sich nicht direkt beobachten. Wurde die Addition von TCNE an 32 in Schwefeldioxid durchgeführt, so sind nur die Absorptionen von 32, 61 und 62 zu sehen. Auch in diesem Lösungsmittel, wie auch in Benzol, Essigester, Deuterochloroform und Tetrachloräthan war das Verhältnis von 61 und 62 ungefähr 80 : 20 (NMR-Spektren der Rohprodukte), was auf eine gemeinsame Zwischenstufe schließen läßt.

4. Photoreaktion von 61

Die Bestrahlung von 61 in Äther mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe durch ein Jenaer-Glas-Filter lieferte neben Methoxy-cyclooctatetraen (32), 2-Methoxy-7.7.8.8-tetracyan-tricyclo [4.2.2.$0^{2.5}$] decadien-(3.9) (65) und 1-(3-Äthoxy-1.1.2.2-tetracyan-butyl)-cyclooctatrien-(2.4.6) (66).

Die Struktur von 65 folgt eindeutig aus dem 100 MHz-NMR-Spektrum und Entkopplungsmessungen (Abb. 35). Bei τ 3.37 (663 Hz) (9-H) und 3.77 (623 Hz) (10-H) liegt der AB-Teil eines ABXY-Systems. Das Singulett bei τ 4.00 (600 Hz) ist den Cyclobuten-protonen 3- und 4-H zuzuordnen. Die Kopplung zwischen allylischem und olefinischem Proton im Cyclobuten-Ring pflegt sehr klein bzw. Null zu sein (50).

Die Brückenkopfprotonen 6- und 1-H absorbieren bei τ 6.28 (372 Hz) und 6.35 (365 Hz), während das Proton 5-H als Dublett bei 6.48 (352 Hz) erscheint. Die Aufspaltungsänderungen bei Doppelresonanzmessungen stützten diese Zuordnung und ergaben die Kopplungskonstanten: $J_{9,10} = 8.2$ Hz, $J_{1,9} = J_{6,10} = 7.5$ Hz, $J_{1,10} = J_{6,9} = -1.0$ Hz, $J_{5,6} = 3.8$ Hz, $J_{5,10} = 0.3$ Hz.



Mit Hilfe des Computer-Programms LAME wurde ein theoretisches Spektrum berechnet und durch Iteration an das experimentelle angeglichen (Abb. 36).
Es ergaben sich dann folgende Parameter:

Chemische Verschiebungen (± 0.08 Hz)

H	(Hz)
1	365.14
5	352.03
6	370.18
9	662.33
10	623.02

Kopplungskonstanten (± 0.12 Hz)

J_i	j	(Hz)
1	9	6.72
1	10	-0.92
5	6	4.03
5	10	0.29
6	9	-1.21
6	10	6.76
9	10	8.20

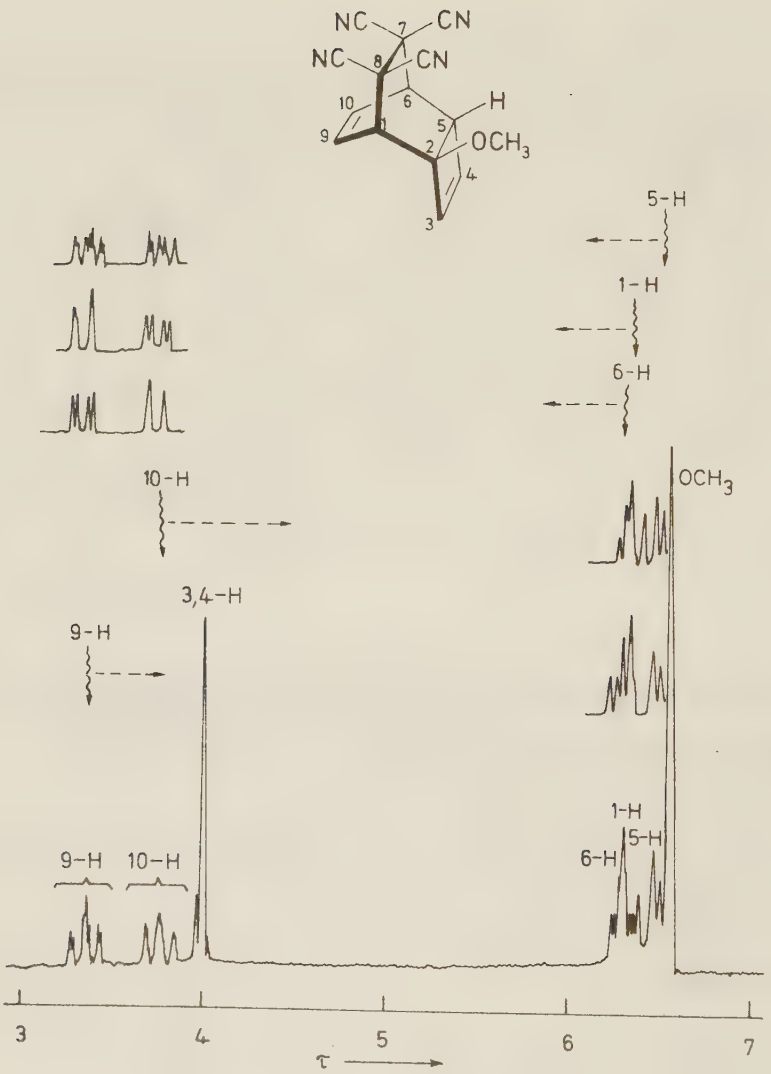


Abb. 35: 100 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 2-Methoxy-7.7.8.8-tetracyan-tricyclo [4.2.2.$0^{2.5}$] decadien-(3.9) (65) in $CDCl_3$ bei +25°

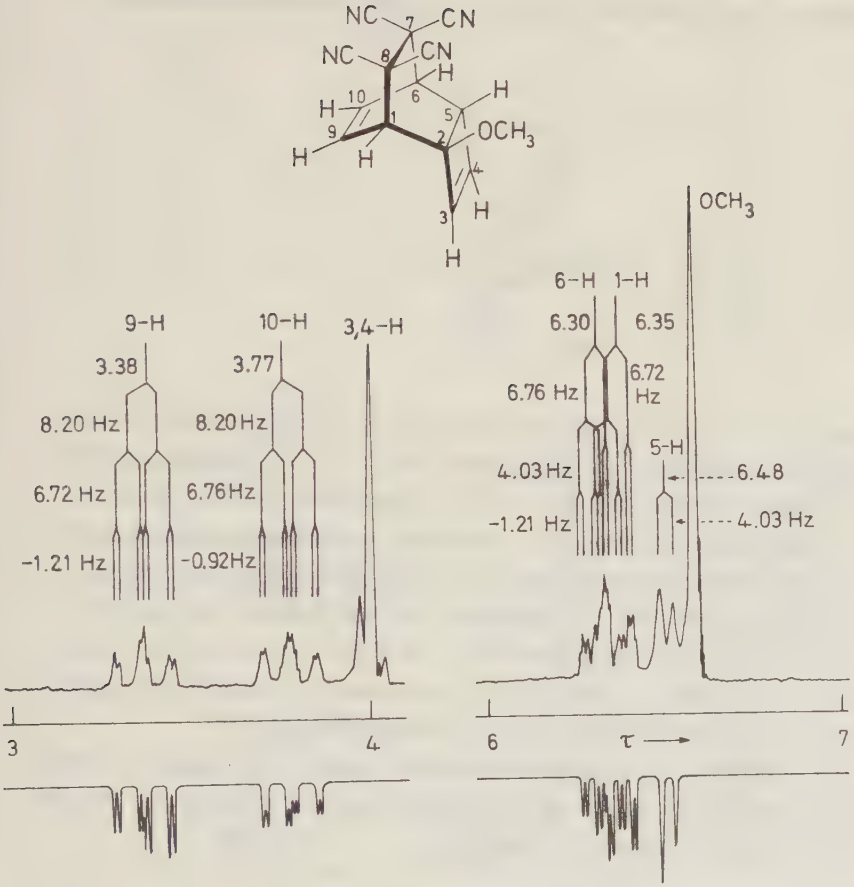
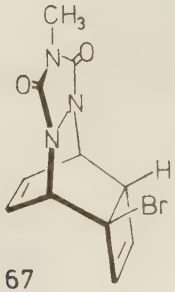


Abb. 36: Experimentelles und berechnetes 100 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 65 in $CDCl_3$

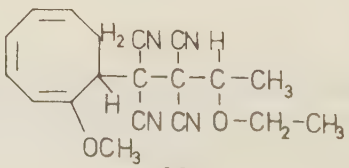
Die Ähnlichkeit der Kopplungskonstanten, insbesondere von $J_{5,6}$ (4.03 Hz) mit denen des Adduktes 67 aus 57 und Azodicarbonsäure-methylimid ($J_{5,6}$ = 4.2 Hz) (47), für das aufgrund der ALDERschen endo-Regel die endo-Konfiguration anzunehmen ist, macht auch für 65 die endo-Konfiguration wahrscheinlich.



67

Einen Einblick in die Struktur von 66 gewährte wieder das 100 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum nebst Entkopplungsexperimenten (Abb. 37). Die Verbindung enthält 5 olefinische Protonen, die bei τ 3.2 - 4.4 absorbieren und nur untereinander koppeln, eine O-Äthyl-gruppe (Triplett bei 8.67 und Quadruplett bei 5.83), eine CH_3-CH-Gruppierung (Dublett bei 8.34 und Quadruplett bei 6.20), eine Methoxy-gruppe, die bei 6.87 absorbiert, und zwei Protonen, die bei 7.25 ein enges AB-System bilden. Bei τ 6.0 - 6.6 werden die Linien, die zu 66 gehören, noch durch Absorptionen von Verunreinigungen belastet; die Intensität dieser Banden schwankte zwischen verschiedenen Proben.

Mit den spektralen Informationen und von der Struktur der Ausgangsverbindung 61 her läßt sich die Formel 66 vorschlagen. Demnach hätte sich ein Molekül Äther an 61 unter Ringöffnung addiert.



66

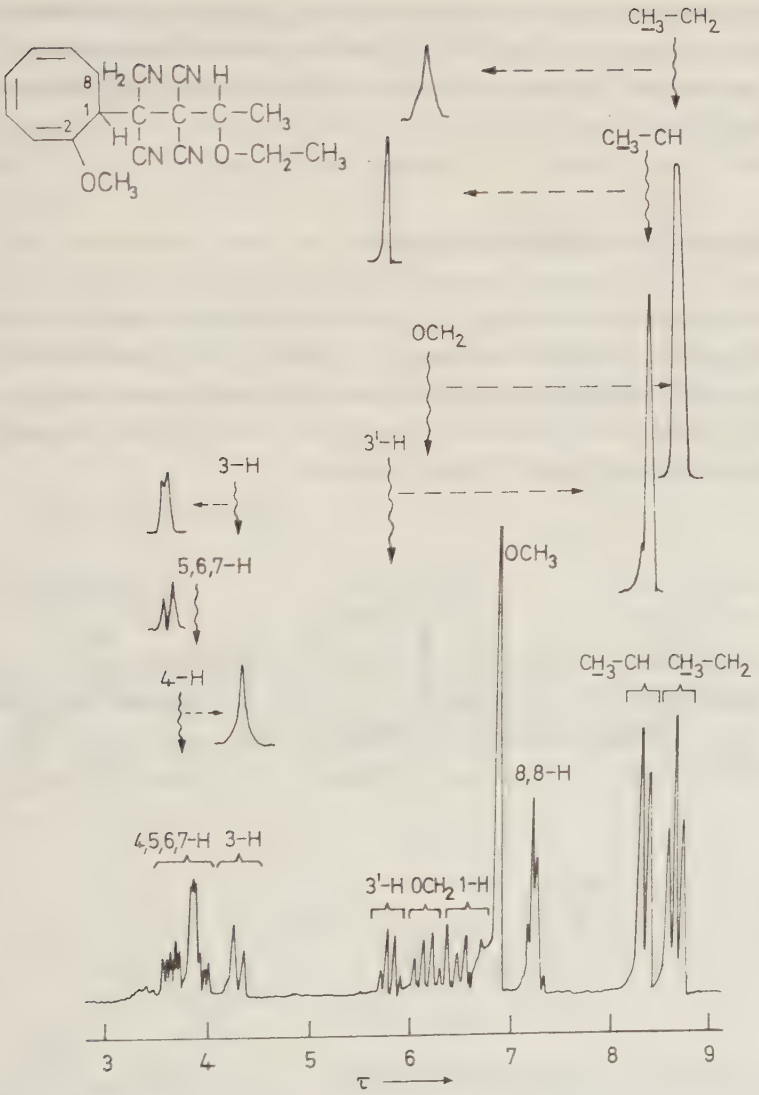
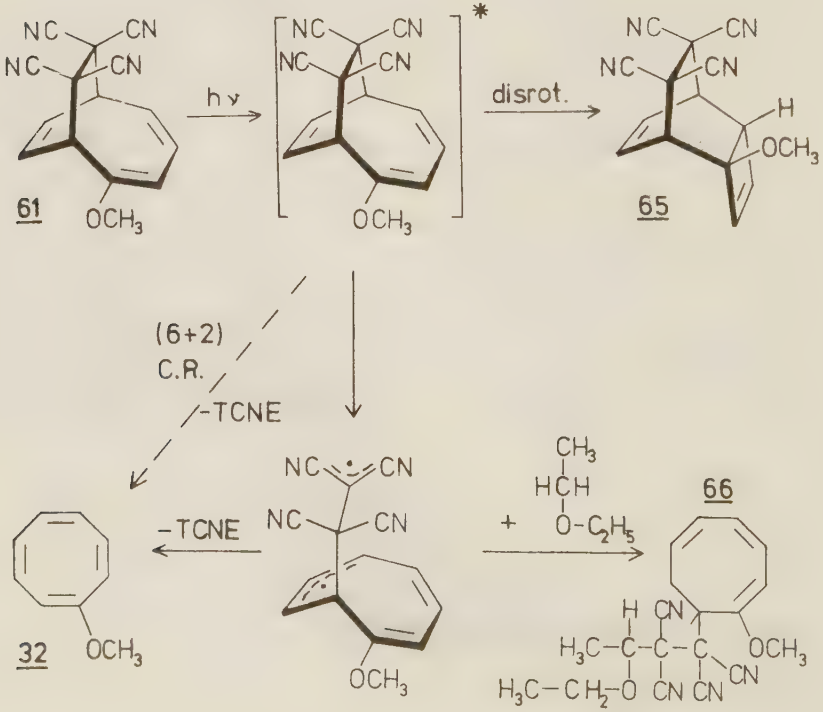


Abb. 37: 100 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 66 in $CDCl_3$ bei +25°

Wie aus einer Versuchsreihe folgte, bilden sich 32, 65 und 66 gleichzeitig. Es wurde unabhängig gezeigt, daß 32 unter den Versuchsbedingungen stabil ist und sich auch in Gegenwart von 61 (als evtl. Sensibilisator) bei längerer Bestrahlung nicht umwandelt.

Mechanismus der Photoreaktion von 61

Die Lichtabsorption erfolgt durch den Chromophor bei 282.5 nm, wohl das im Ring cis-fixierte 1-Methoxy-butadien-(1.3)-System. In einer photochemisch erlaubten elektrocyclischen Reaktion (36) findet der disrotatorische Ringschluß vom S_1-Zustand zum Cyclobuten-Derivat 65 statt. Von den beiden Disrotationen wird die zum endo-Addukt führende beschritten.



Das photochemisch angeregte 61 bildet weiterhin Methoxy-cyclooctatetraen (32). Diese suprafaciale (6 + 2)-Cycloreversion ist ebenfalls von S_1 aus erlaubt; die Bildung von 66 macht aber einen Zweistufenmechanismus für diese Spaltung wahrscheinlicher (Schema 3). 66 läßt eine radikalische Addition von Äther vermuten, die sich einer homolytischen Spaltung der 6.7-Bindung von 61 anschließen könnte.

Das als Zwischenstufe postulierte Biradikal könnte durch intramolekularen charge-transfer-Übergang aus dem Homotropylium-Zwitterion 64 des Schemas 2 (S. 89) hervorgegangen sein.

Bestrahlung von 61 unter Bedingungen der Triplett-Anregung (in Aceton) führte - bei gleichen Belichtungszeiten wie in Äther - zu keiner Umwandlung.

B. Phenoxy-cyclooctatetraen

1. Darstellung

Das noch unbekannte Phenoxy-cyclooctatetraen (33) wurde durch Umsetzung von Brom-cyclooctatetraen (57) mit Kalium-phenolat in Dimethylsulfoxid (DMSO) erhalten. Eine der Darstellung von 32 analoge Reaktionsführung zur Bildung von 33 direkt aus 5 versagte; es entstand Diphenoxymethan aus Methylenchlorid und Kalium-phenolat in DMSO.

57 33

Das NMR-Spektrum von 33 (Abb. 38) bedarf keines Kommentars; es ist wie das von 32 temperaturabhängig; die Ursache dürfte auch hier eine Doppelbindungsverschiebung im Cyclooctatetraen-System sein (43).

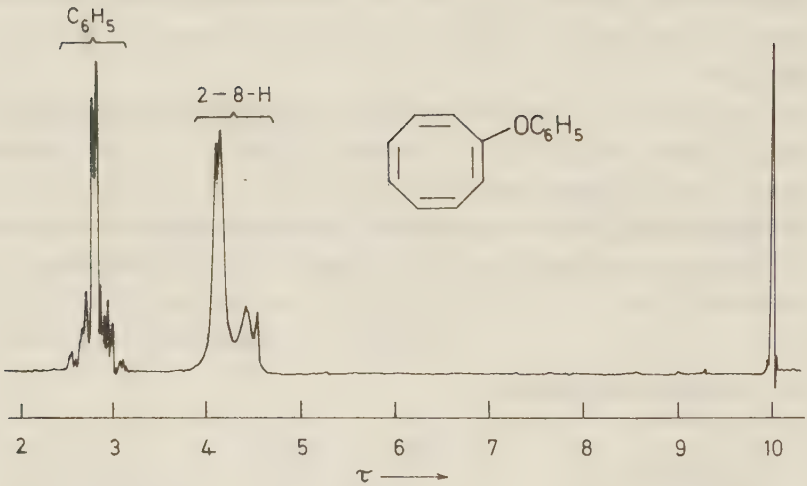


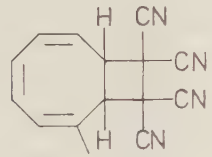
Abb. 38: ^{1}H-NMR-Spektrum von Phenoxy-cyclooctatetraen (33) in $CDCl_3$ bei $+37^o$

2. Reaktion mit Tetracyanäthylen

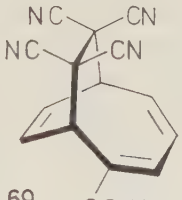
Die Umsetzung von 33 mit TCNE in Benzol ergab in 91 % Ausbeute zwei 1 : 1-Addukte 68 und 69 im Verhältnis 81 : 19, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt wurden. Die Strukturen wurden zweifelsfrei mit Hilfe der 100 MHz-^{1}H-NMR-Spektren geklärt.

Im NMR-Spektrum des Hauptprodukts 68 (Abb. 39) liegt bei τ 4.02 (598 Hz) und 4.36 (564 Hz) das AB-System der Protonen 7- und 6-H, deren Linien zusätzliche Aufspaltungen zeigen ($J_{6,7}$ = 11 Hz, $J_{1,7}$ = 4.5 Hz, $J_{5,6}$ = 2.5 Hz). Bei τ 4.77 (523 Hz) und 4.82 (518 Hz) folgt ein sehr enges AB-System für

die Protonen 4- und 5-H, während 3-H als breite Bande bei 5.30 (470 Hz) ($J_{1,3}$ = 2.0 Hz) absorbiert. Von den Brückenkopfprotonen zeigt 1-H bei τ 6.52 (348 Hz) ein breites Dublett ($J_{1,8}$ = 8.5 Hz) und 8-H ein Bandensystem um 7.27 (273 Hz). Die Protonen der Phenoxy-gruppe bilden bei τ 3.05 ein Multiplett.



68



69

Bestrahlen des Protons 7-H vereinfacht die Absorption von 8-H zu einem breiten Dublett. Wird die Frequenz des 3-H eingestrahlt, so verschärft sich das Dublett von 1-H und das AB-System von 4,5-H wird stärker strukturiert. Entkoppeln von 1-H ergibt für 3-H ein enges Dublett und für 8-H ein sehr breites Singulett. Wird umgekehrt 8-H bestrahlt, so erscheint 1-H als breites Singulett und für 7-H fällt eine Kopplung weg.

Bedeutungsvoll ist die große Kopplung zwischen den beiden Brückenkopfprotonen ($J_{1,8}$ = 8.5 Hz) und die ziemlich kleine Kopplung des Enoläther-protons ($J_{3,4}$ = 3 Hz).

Damit scheidet für 68 ein Bicyclo[4.2.2]decatrien-(2.4.7)-Gerüst zugunsten des Bicyclo[6.2.0]decatrien-(2.4.6)-Systems aus und die Phenoxy-gruppe muß in Stellung 2 gebunden sein.

Die Übereinstimmung des mit LAME berechneten mit dem experimentellen Spektrum von 68 ist ausgezeichnet (Abb. 39) und bestätigt die Strukturzuordnung.

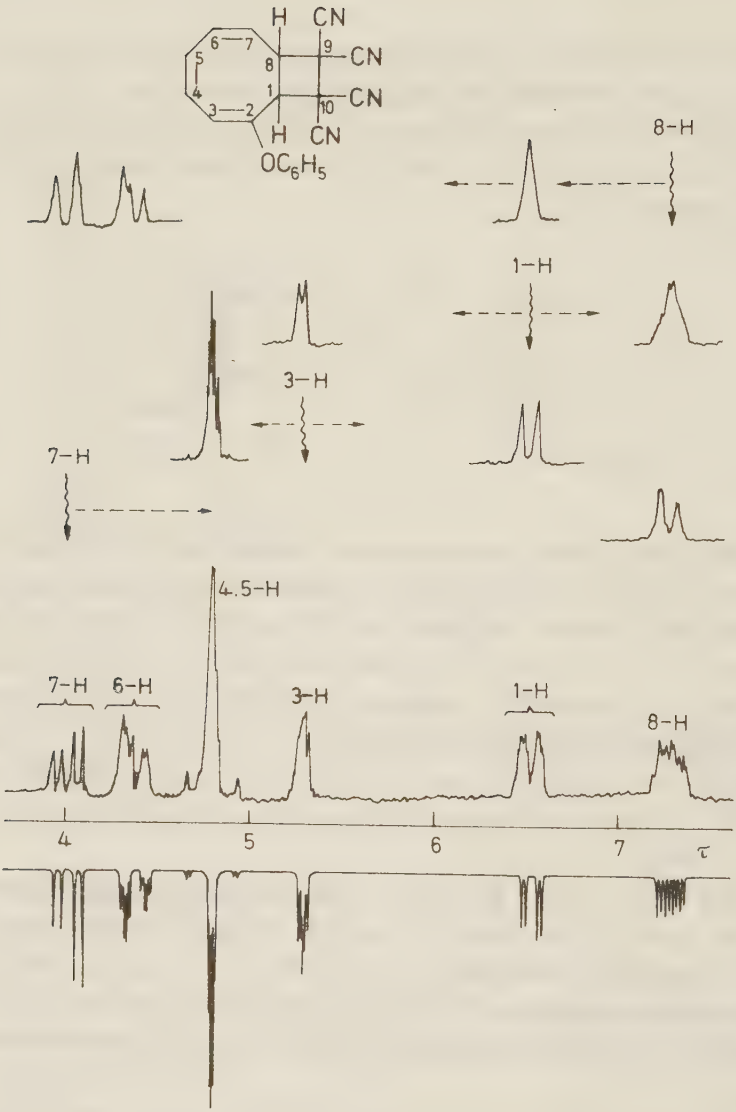


Abb. 39: Experimentelles und berechnetes 100 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 2-Phenoxy-9.9.10.10-tetracyan-bicyclo[6.2.0]decatrien-(2.4.6) (68) in C_6D_6 bei +25°

Die Endparameter der Rechnung betragen:

Chemische Verschiebungen		Kopplungskonstanten		
H		J_i	j	(Hz)
1	346.89 ± 0.04	1	3	2.40 ± 0.06
3	470.97 ± 0.04	1	7	0.28 ± 0.06
4	522.53 ± 0.11	1	8	8.39 ± 0.06
5	517.76 ± 0.10	3	4	3.01 ± 0.12
6	562.46 ± 0.04	4	5	12.74 ± 0.09
7	596.91 ± 0.05	5	6	2.90 ± 0.12
8	272.57 ± 0.06	6	7	11.10 ± 0.06
		6	8	2.15 ± 0.06
		7	8	4.39 ± 0.07

Die restlichen Kopplungskonstanten sind innerhalb der Grenzen ± 0.13 Hz gleich Null.

Im UV-Spektrum absorbiert 68 bei 261 nm (log ε = 3.65), verglichen mit 265 nm (log ε = 3.56) für Cyclooctatrien-(1.3.5) selbst (51).

Dem NMR-Spektrum (Abb. 40) des zweiten Addukts aus der Reaktion von 33 mit TCNE wird die Struktur 69 eines 2-Phenoxy-7.7.8.8-tetracyan-bicyclo [4.2.2] decatrien-(2.4.9) gerecht. Es ist demnach die zu 61 analoge Verbindung.

Um τ 3.87 (613 Hz) liegt der AB-Teil eines ABXY-Systems für die Protonen 9,10-H, während zentriert um 4.15 (585 Hz) der AB-Teil eines ABMX-Systems für die Protonen 4,5-H erscheint. Das Enoläther-proton 3-H zeigt ein Dublett mit zusätzlicher Feinaufspaltung bei τ 4.66 (534 Hz) und die Brückenkopf-protonen 1- und 6-H bilden bei 5.99 (401 Hz) bzw. 6.31 (369 Hz) feinstrukturierte Multipletts. Die Protonen der Phenoxy-gruppe findet man als vielliniges Multiplett um τ 2.75.

Bestrahlen des Multipletts der Protonen 9,10-H vereinfachte nur die Absorptionen der beiden Brückenkopf-protonen 1- und 6-H. Der Einfluß des Entkoppelns von 4-H auf die Linien von 5-H war wegen der großen Nähe nicht fest-

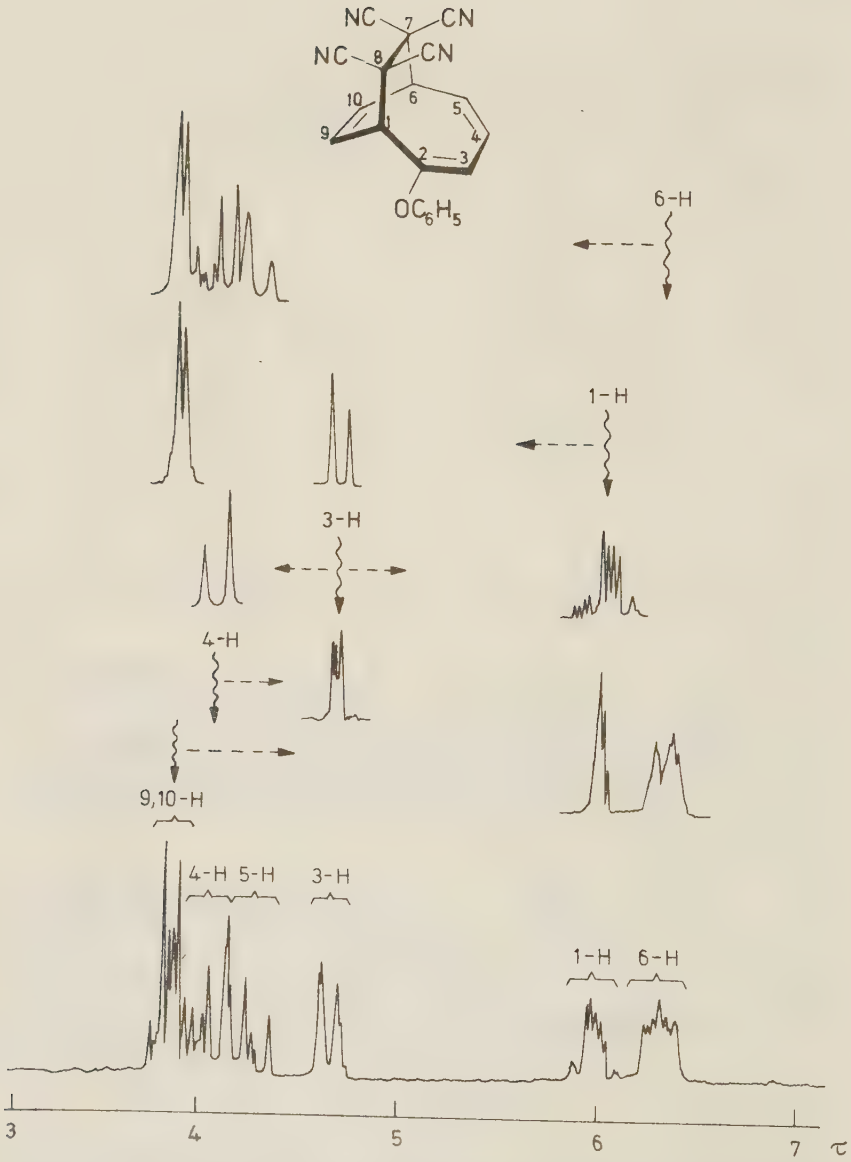


Abb. 40: 100 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 2-Phenoxy-7.7.8.8-tetracyan-bicyclo [4.2.2] decatrien-(2.4.9) (69) in $CDCl_3$ bei +25°

stellbar, dagegen erschien das Enoläther-proton 3-H nun als strukturiertes Singulett ($J_{3,4}$ = 9.0 Hz). Wurde umgekehrt die Frequenz von 3-H eingestrahlt, so brach das Liniensystem für 4-H zum A-Teil eines AB-Systems zusammen ($J_{4,5}$ = 12.0 Hz) und die Bandengruppe für 1-H wurde weniger stark strukturiert ($J_{1,3}$ = -1.0 Hz). Beim Bestrahlen von 1-H absorbierte 3-H als scharfes Dublett und es traten Veränderungen für das System von 9- und 10-H auf. Dies beobachtet man auch beim Bestrahlen von 6-H, außerdem bildete 5-H dann den B-Teil eines AB-Systems ($J_{4,5}$ = 12.0 Hz).
Da weitere Kopplungskonstanten nicht dem Spektrum entnommen werden konnten, wurden sie für die Rechnung den entsprechenden Werten von 61 gleichgesetzt: $J_{1,9} = J_{6,10}$ = 8.0 Hz, $J_{9,10}$ = 9.0 Hz, $J_{5,6}$ = 8.5 Hz. Nicht direkt erhaltene chemische Verschiebungen wurden geschätzt: 9-H τ 3.86, 10-H 3.88, 4-H 4.07, 5-H 4.23. Diese Werte wurden in das Computer-programm LAME eingespeist. Die schließlich ermittelten Parameter betragen:

Chemische Verschiebungen		Kopplungskonstanten		
H	(Hz)	J_i	j	(Hz)
1	400.60 ± 0.05	1	3	-1.40 ± 0.06
3	533.53 ± 0.04	1	9	7.56 ± 0.20
4	593.00 ± 0.05	3	4	9.70 ± 0.07
5	575.75 ± 0.05	4	5	12.33 ± 0.06
6	368.92 ± 0.05	5	6	9.02 ± 0.08
9	613.52 ± 0.08	6	9	0.50 ± 0.25
10	612.51 ± 0.07	6	10	7.37 ± 0.25
		9	10	9.09 ± 0.20

Experimentelles und berechnetes NMR-Spektrum stimmen sehr gut überein (Abb. 41). Die Strukturgleichheit von 61 und 69 drückt sich in ähnlichen Werten für die Kopplungskonstanten aus. Auch die langwelligste UV-Bande von 69 (285 nm, log ε = 3.80) ist in Lage und Intensität fast gleich der entsprechenden Absorption von 61 (282.5 nm, log ε = 3.82).
Phenoxy-cyclooctatetraen (33) ergibt mit TCNE nicht wie Methoxy-cyclooctatetraen (32) zwei 1.4-Cycloaddukte, sondern ein 1.2- und ein 1.4-Cycloaddukt.

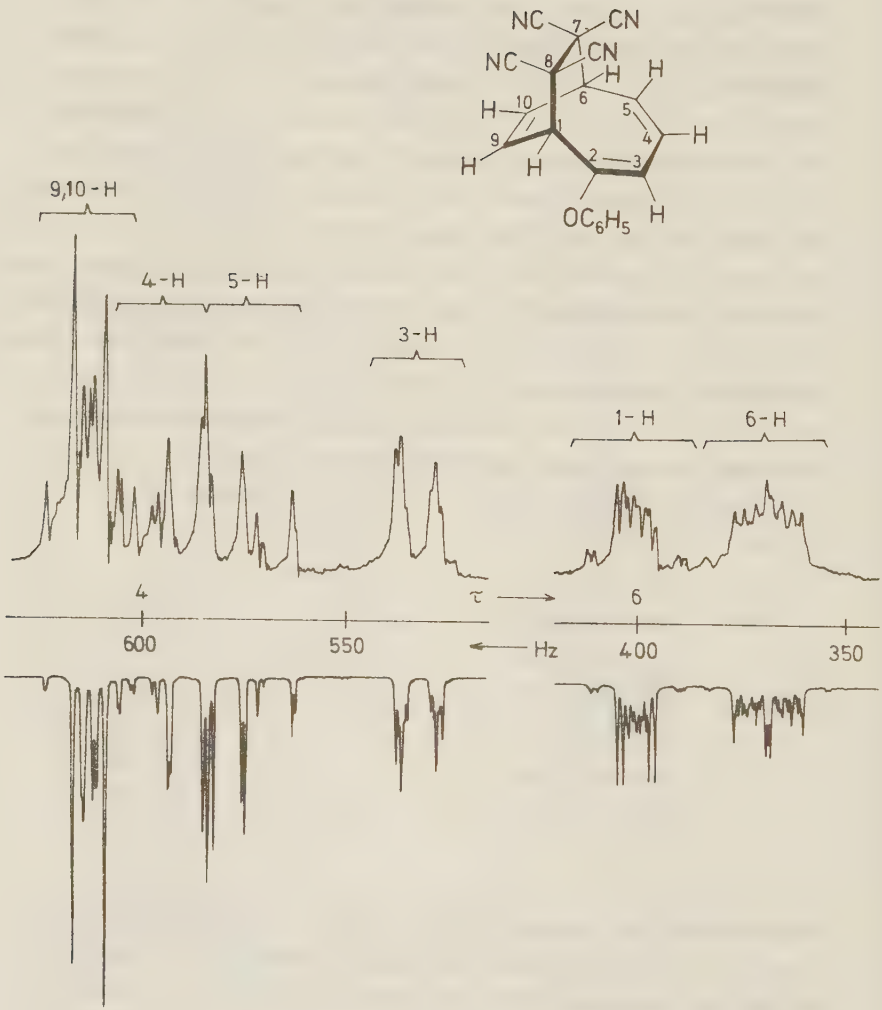
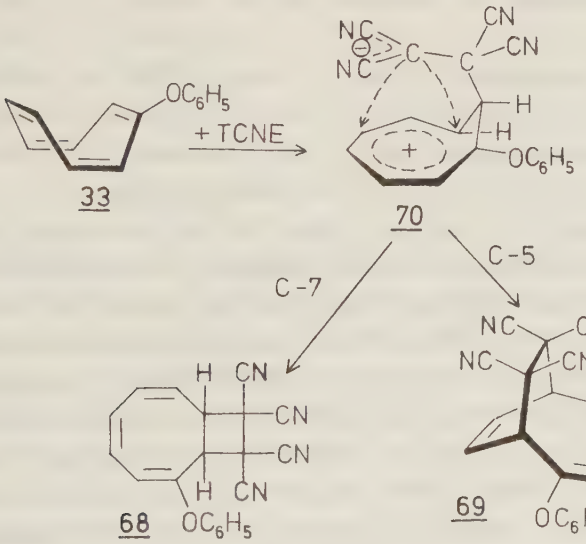


Abb. 41: Experimentelles und berechnetes 100 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 69 in $CDCl_3$ bei +25°

Die 1.4-Verbindung 69 entspricht dem Hauptprodukt 61 im Fall der Methoxyverbindung, entsteht aber hier in untergeordneter Menge. Das 1.2-Addukt 68, das Hauptprodukt, ist aber nicht das Ergebnis der Addition von TCNE an die Enoläther-doppelbindung von 33 - es wäre dann eine zu 63 analoge Verbindung zu erwarten. Vielmehr ist die Struktur 68 ein wichtiger Hinweis auf eine Homotropylium-Zwitterion-Zwischenstufe. Der Angriff des elektrophilen TCNE dürfte bei 33 (Schema 4) wie bei 32 (Schema 2) an der elektronenreichsten Stelle, dem C-2, stattfinden, wobei der Prozeß von der Bildung des Homotropylium-Zwitterions 70 seine Triebkraft erhält. Die Zwischenstufen 64 und 70 tragen die Substituenten in 1-Stellung wie die entsprechenden, durch Protonierung von 32 und 33 erhaltenen Homotropylium-Ionen 34 und 35.



Durch Angriff des nucleophilen Zentrums am C-7 des Homotropylium-Systems 70 - eine wohlbekannte Reaktion (S. 11, 57, 59) - entsteht 68, während 69 durch Angriff am C-5 gebildet wird. Das unterschiedliche Verhalten des methoxy- und phenoxy-substituierten Homotropylium-Zwitterions beim Ringschluß harrt noch einer Erklärung.

Die Bildung von Cyclobutanen aus TCNE und cis- und trans-Enoläthern verläuft übrigens ebenfalls zweistufig wie der Verlust an Stereospezifität zeigt (52).

IX. Versuche zur Darstellung des Cyclooctatetraen-Dikations

WILLSTÄTTER und WASER (53) stellten fest, daß Cyclooctatetraen (5) nicht den erwarteten aromatischen Charakter besitzt. Nach der HÜCKELschen Regel ((4n+2) π -Elektronen) ist dagegen sowohl für das Cyclooctatetraen-Dikation (71) (n = 1) als auch für das Cyclooctatetraen-Dianion (72) (n = 2) eine aromatische Stabilisierung zu erwarten.

71

72

72 wurde bereits dargestellt und sein aromatischer Charakter nachgewiesen (54). Die Synthese von 71 steht dagegen noch aus.

Versuche, aus cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7) durch Abspaltung von zwei Chlorid-ionen mit überschüssigem Antimonpentachlorid, Antimonpentafluorid oder Silbertetrafluoroborat zu 71 zu gelangen, waren nicht erfolgreich. Die Reaktion blieb nach der Ablösung eines Chlorid-ions auf der Stufe der 8-Chlor-homotropylium-Ionen (8 oder 9) stehen. Die homoaromatisch stabilisierte Homotropylium-Verbindung ist energetisch so günstig, daß der unter Überwindung von COULOMBscher Anziehungsenergie zu erfolgende Austritt eines weiteren Chloridions unterbleibt.

Die Überführung von 5 in sein Dikation 71 ist formal eine Oxydation. Von einem geeigneten Oxydationsmittel muß man hier fordern, daß es nicht Sauerstoff überträgt, da sonst 7.8-Epoxy-cyclooctatrien-(1.3.5) (20) oder Folgeprodukte entstehen. Das Oxydationsmittel selbst oder seine reduzierte Form darf weder stark

elektrophil noch nucleophil sein, da sonst 5 eine Homotropylium-Spezies bildet bzw. 71 zerstört wird. Außerdem ist wahrscheinlich ein ziemlich hohes Oxydationspotential nötig.

Das Peroxodisulfation, das bei Elektronenaufnahme in zwei Sulfationen übergeht, entfaltet seine starke oxydierende Wirkung erst im sauren Medium. Hier ist aber dann die Protonierung von 5 zu 4 rascher als eine Oxydation von 5 und man gelangt wieder zur homoaromatischen Stufe.

Als letzte Möglichkeit wurde noch versucht, 71 auf elektrochemischem Wege herzustellen. 5 wurde bereits elektrolytisch in Eisessig mit Natrium-acetat als Leitsalz oxydiert (55). Im Polarogramm wurde eine Zweielektronen-Welle festgestellt und auch ein Teil der Reaktionsprodukte wäre mit der intermediären Bildung von 71 in Einklang zu bringen. Das Reaktionsmedium war natürlich für die direkte Beobachtung von 71 zu nucleophil.

Auch Acetonitril, das häufig eingesetzte nichtwässrige Lösungsmittel für elektrolytische Oxydationen, erschien mir zu nucleophil, da nach eigenen Beobachtungen schon das endo-8-Chlor-homotropylium-Ion (8) von Acetonitril zerstört wird.

Aber auch in Nitromethan oder Methylenchlorid gelang es nicht, 71 auf elektrochemischem Wege herzustellen. Die Existenz von 71 muß als fragwürdig bezeichnet werden. Nach kürzlich durchgeführten MINDO/2-Berechnungen (56) besäße 71 im Gaszustand eine sehr hohe Bildungsenergie, so daß es also auch von der Theorie als sehr energiereich gefunden wird.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeines

A. Physikalische Messungen

Kernresonanzspektrometer A-60 der Firma VARIAN für alle 60 MHz-^{1}H-NMR-Spektren;
Innerer Standard: Tetramethylsilan für alle Lösungen in Deuterochloroform oder Hexadeuterobenzol; Methylenchlorid (4.70) oder 1.2-Dichloräthan (6.26) für alle Lösungen in Schwefeldioxid oder Fluorsulfonsäure.
Bei Tieftemperaturmessungen wurde die Variable-Temperatur-Control-Einheit der Firma VARIAN verwendet. Zur Temperaturbestimmung wurde die Differenz der chemischen Verschiebungen der beiden Banden des Methanols ermittelt, die eine lineare Temperaturabhängigkeit zeigt.
Kernresonanzspektrometer HA-60-IL der Firma VARIAN für die 56.4 MHz-^{19}F-NMR-Spektren (gemessen in HR-Mode).
Kernresonanzspektrometer HA-100 der Firma VARIAN für die 100 MHz-^{1}H-NMR-Spektren[a];
Den Entkopplungsexperimenten diente der Sender Decade-Oscillator D-890-B der Firma MUIRHEAD-WIGAN.
IR-Spektralphotometer, Modell 125, der Firma PERKIN-ELMER.
Selbstregistrierendes UV-Spektrometer RPQ 20 C der Firma LEITZ.
Molekulargewichtsbestimmung mit dem Dampfdruckosmometer der Firma MECHROLAB bei +37°.
Analytischer Gaschromatograph Fraktometer F-20 der Firma PERKIN-ELMER.
Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

---

a) Frl. G. Schild, MPI für Biochemie, München, danke ich für die Aufnahme der 100 MHz-^{1}H-NMR-Spektren.

B. Lösungsmittel

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den von WEISSBERGER (57) zusammengestellten Vorschriften.
Methylenchlorid, 1.2-Dichloräthan und Deuterochloroform wurden über wasserfreiem Kalium-carbonat aufbewahrt.
Schwefeldioxid, einer Stahlflasche entnommen, wurde durch konzentrierte Schwefelsäure und über Phosphorpentoxid geleitet und in SCHLENK-Rohre bei -75^{o} einkondensiert. Für kinetische Messungen wurde dieses flüssige Schwefeldioxid erneut mit Phosphorpentoxid versetzt und abdestilliert.

C. Experimentelle Technik

Alle Umsetzungen und Aufarbeitungen - außer dem Umkristallisieren der DIELS-ALDER-Addukte - erfolgten unter einer Atmosphäre von Reinststickstoff. Dazu wurde nachgereinigter Stickstoff aus einer Stahlflasche über BTS-Katalysator der Firma BASF bei 200^{o} geleitet (zur Restsauerstoff-Entfernung) und zur Trocknung durch Phosphorpentoxid-Türme und eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle geschickt. Vor dem Abfüllen von Schwefeldioxid-Lösungen in NMR-Röhrchen wurde aus diesen durch einen Stickstoffstrom die Luft verdrängt und auf -75^{o} abgekühlt.
Temperaturen bis herab zu -78^{o} erreichte man mit festem Kohlendioxid in Aceton; für tiefere Temperaturen wurde Petroläther mit Trockeneis auf -75^{o} vorgekühlt und flüssiger Stickstoff zugemischt.
Alle Tieftemperatur-Angaben bei kinetischen Messungen und NMR-Proben sind Innentemp., bei Umsetzungen dagegen Badtemp.; die Innentemp. sind dann um $2-5^{o}$ höher.
Tieftemp.-Kristallisationen wurden in einem SCHLENK-Kolben, der im seitlichen Ansatzrohr eine Glasfritte F eingeschmolzen trug, durchgeführt (Abb. 42). Der kühlbare Tropftrichter ist in Abb. 43 dargestellt, das DEWAR-Gefäß wurde mit einer Aceton-Trockeneis-Mischung beschickt.

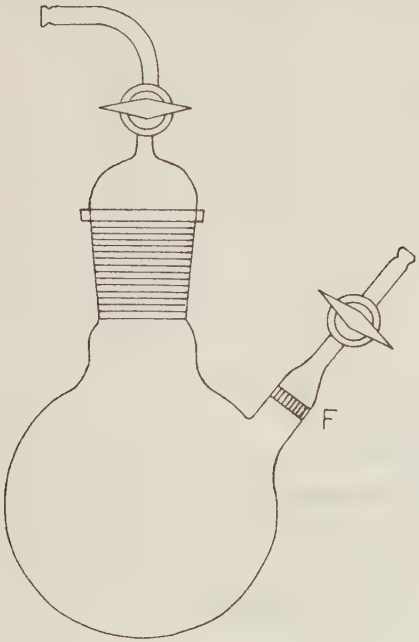


Abb. 42: Appartur zur Tieftemperaturkristallisation

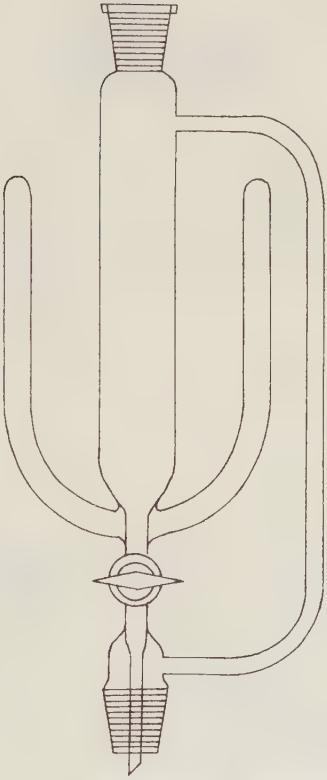


Abb. 43: Kühlbarer Tropftrichter

Für Reaktionen, die mehrmaliges Filtrieren und Auflösen bei tiefen Temperaturen erforderten - wie z. B. bei allen Umsetzungen mit Silbertetrafluoroborat - wurde die Apparatur der Abb. 44 eingesetzt. Die gesamte Vorrichtung paßte in ein breites 2 l-DEWAR-Gefäß; durch Unterstellen eines Magnetrührers konnte in Abteil I und II gerührt werden. Während die Reaktion im Abteil I erfolgte, wurde durch Stickstoffgegendruck über Hahn 2 verhindert, daß Lösung durch die Glasfritte F in das Abteil II übertrat. Nach beendigter Umsetzung wurde durch

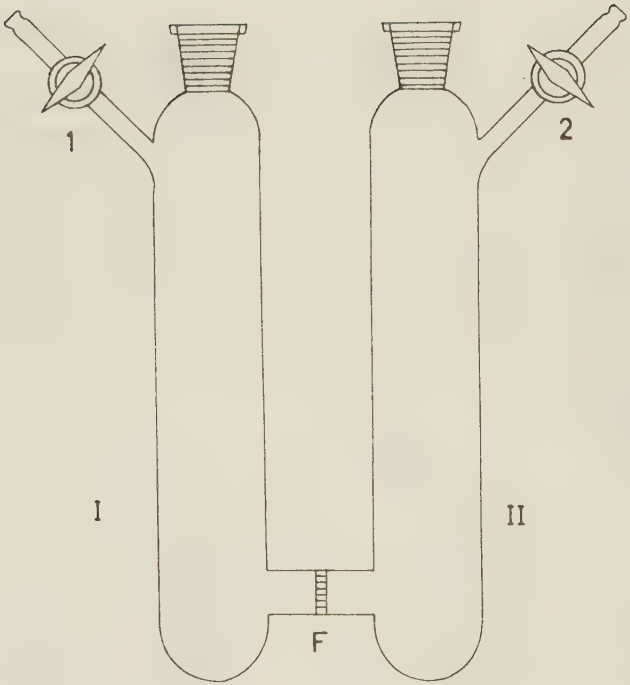


Abb. 44: Apparatur für Umsetzungen bei tiefen Temperaturen

Anlegen eines Ölpumpenvakuums bei Hahn 2 und Gegendruck von Stickstoff über Hahn 1 durch die Glasfritte F filtriert; leichtes Kippen der Apparatur vervollständigte die Trennung. Nach dem Entfernen des Filtrats und dem Trocknen des Rückstands konnte dieser mit einem anderen Lösungsmittel digeriert werden und sich ein weiterer Filtrationsvorgang anschließen. Erforderlichenfalls wurde durch Umfüllen unter Stickstoff in eine zweite, gleiche Apparatur die Möglichkeit geschaffen, noch zwei erneute Filtrationen durchzuführen.
Alle Manipulationen können bei tiefer Temp. und unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß vorgenommen werden; selbst bei langen Filtrierzeiten kann eine bestimmte Temp. durch das umgebende Bad aufrechterhalten werden.
Das Umkondensieren von Antimonpentafluorid, Schwefeldioxid und Bromwasserstoff wurde in der Apparatur der Abb. 45 vorgenommen.

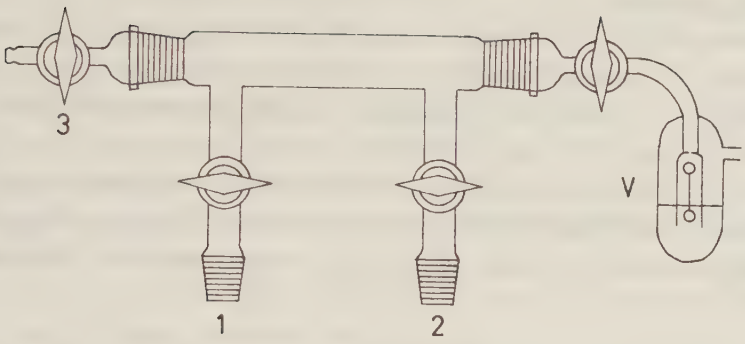


Abb. 45: Apparatur zum Umkondensieren

An die Anschlußstellen 1 und 2 wurden Gefäße, meist SCHLENK-Kolben, angebracht, über den Hahn 3 Vakuum angelegt und das mit Quecksilber gefüllte Ventil V erlaubte den Druckausgleich, wenn sich beim Arbeiten mit Schwefeldioxid und vor allem Bromwasserstoff ein Überdruck in der Apparatur bildete.

D. Darstellung und Reinigung einiger Ausgangsverbindungen

Antimonpentachlorid (BAYER) wurde im Wasserstrahlvak. unter Feuchtigkeitsausschluß in ein SCHLENK-Rohr eindestilliert (Sdp. 65-66°/14 Torr) und daraus unter Stickstoff-Dusche mit Pipetten entnommen.

Antimonpentafluorid (SCHUCHARDT) wurde in einen SCHLENK-Kolben eingefüllt und zur Reinigung im Ölpumpenvak. zweimal bei -75° in der Apparatur der Abb. 45 destilliert.

Sulfurylchloridfluorid (58)

Umsetzung von 150 g (2.58 Mol) wasserfreiem Kaliumfluorids mit einer Lösung von 200 g (3.12 Mol) Schwefeldioxid in trockenem Dimethylsulfoxid ergab nach Absaugen des Niederschlags, Waschen mit Äther und Trocknen im Hochvak. 220 g (1.86 Mol, 70 %) Kalium-fluorsulfinat. Dieses Salz wurde in einen Glasturm gefüllt und von unten her langsam trockenes Chlor durchgeleitet. Oben destillierte Sulfurylchloridfluorid ab, das in einer auf -75° gekühlten Falle aufgefangen und durch zweimaliges Destillieren gereinigt wurde: 148 g (1.21 Mol, 67 %).

Bromwasserstoff wurde nach HOUBEN-WEYL (59) aus getrocknetem und frisch destilliertem Tetralin und Brom dargestellt, durch eine mit Tetralin beschickte Waschflasche und eine auf -60° gekühlte Falle geleitet und bei -110° in ein SCHLENK-Rohr einkondensiert. Flüssiger Bromwasserstoff (Schmp. -88.5°, Sdp. -67°) läßt sich auf Trockeneis bei -78° aufbewahren.

Silbertetrafluoroborat wurde nach (60) aus trockenem Silberoxid und Borfluoridätherat dargestellt und in einem SCHLENK-Kolben unter Lichtausschluß aufbewahrt.

Tetracyanäthylen: Darstellung nach (61): Zers.-P. $200-201^{\circ}$ (Lit. $200-202^{\circ}$). Zur weiteren Reinigung wurde zweimal bei $120^{\circ}/1$ Torr durch eine Schicht gekörnter, bei 200° im Hochvak. getrockneter Aktivkohle sublimiert.

Maleinsäureanhydrid wurde im Wasserstrahlvak. bei 70° zweimal destilliert; Schmp. $48 - 51^{\circ}$.

II. Darstellung von Cyclooctatetraen-Derivaten

A. cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7)

Die Darstellung erfolgte durch Chlorierung von Cyclooctatetraen (5) bei -30° (17). Vorteilhafter wurde als Lösungsmittel Methylenchlorid verwendet. Ausb.: 92 %, Schmp. 34° (91 %, 34° (17)).

B. trans-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (13)

Auf das Rohprodukt der Chlorierung von 31.9 g (306 mMol) 5 wurde nach Abziehen des Methylenchlorids bei -40° in 1 Std. 100 ccm Schwefeldioxid destilliert, wobei die Temperatur auf -20° stieg. Bei dieser Temp. wurde die klare Lösung noch 3 Stdn. gerührt, das Schwefeldioxid im Ölpumpenvak. (ÖPV) abgezogen und der Rückstand in 50 ccm absol. Äther bei -10° gelöst. Bei -75° fällt rohes 13 aus. Die Mutterlauge wurde im ÖPV von Äther befreit und dann obiges Verfahren zur Einstellung des Gleichgewichts aus 7 und 13 und Auskristallisieren von 13 wiederholt. Die Mutterlauge wurde nochmals dieser Prozedur unterworfen. Die vereinigten Rohmengen an 13 wurden fraktioniert aus Äther umkristallisiert. Ausbeute: 34.2 g (196 mMol, 65 %); Schmp. 25-26° (Lit. 10: 24-25°).

C. Brom-cyclooctatetraen (57)

Darstellung aus cis-7.8-Dibrom-cyclooctatrien-(1.3.5) (10) durch Bromwasserstoff-Abspaltung mit Kalium-tert.-butylat in Methylenchlorid (62, 47). Ausb. 86 %; n_D^{25} = 1.5872 (Lit. 47: 86 %; n_D^{25} = 1.5871).

D. Phenyl-cyclooctatetraen (38)

Durch Reaktion von 5 mit Phenyl-lithium in Äther (63); Ausb. 26 %; n_D^{25} = 1.6181 Lit. 63: 27 %; n_D^{25} = 1.6181).

Inzwischen wurde ein verbessertes Verfahren durch Umsetzung von Brom-cyclooctatetraen mit Lithium-diphenylkupfer ausgearbeitet (47).

E. 7.8-Epoxy-cyclooctatrien-(1.3.5) (20

Darstellung durch Epoxidation von 5 mit Peressigsäure (64); Ausb. 50 %; n_D^{25} = 1.5380 (Lit. 64: 55 %; n_D^{25} = 1.5383).
Als Nebenprodukt (1-3 %) wurde ein Bisepoxid isoliert, das schon früher (64) gefunden wurde, aber nicht charakterisiert werden konnte; Schmp. 161-162°.
(GA 17/2) 3.606 mg Substanz , 9.339 mg CO_2, 1.900 mg H_2O;

$C_8H_8O_2$ (136.1) Ber. C 70.58 H 5.92
Gef. C 70.67 H 5.89

UV-Spektrum (Äthanol): leer bis 215 nm; NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Zwei Singuletts bei τ 4.25 und 6.35 im Intensitätsverhältnis 1 : 1. Das NMR-Spektrum läßt nur die symmetrische Struktur des 3.4.7.8-Bisepoxy-cyclooctadiens-(1.5) (73) zu (vgl. bei 20 absorbieren die Epoxid-protonen 7,8-H bei τ 6.55, die olefinischen bei 3.97 und 4.10).

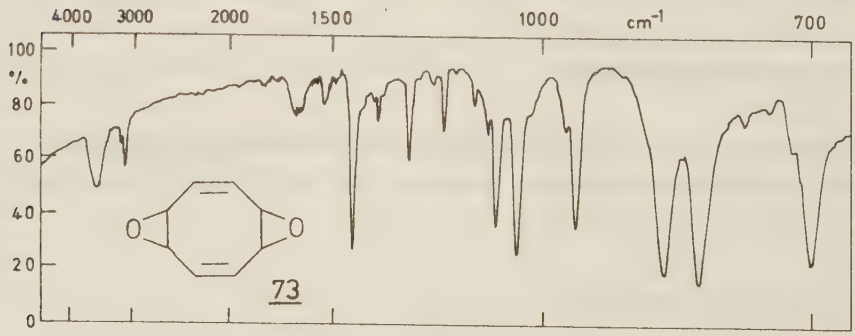


Abb. 46: IR-Spektrum (KBr-Preßling) von 73

F. Cyclooctatrien-(2.4.6)-on-(1) (29)

Durch basenkatalysierte Umlagerung von 20 durch Lithium-diäthylamid entstand 29 (64). Die Reinigung wurde nicht über das Semicarbazon, sondern durch Destillation erreicht. Ausb. 75 %; n_D^{25} = 1.5753 (Lit 64: 80 %; n_D^{25} = 1.5750).

G. 7.7-Dimethoxy-bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4) (56)

Durch Ketalisierung von 29 mit Orthoameisensäure-trimethylester unter Eisen-III-chlorid-Katalyse in absol. Methanol (65). Ausb. 63 %; n_D^{25} = 1.4891 (Lit. 65: 61 %; n_D^{25} = 1.4941).

H. Methoxy-cyclooctatetraen (32)

Zu 26.0 g (250 mMol) 5 in 50 ccm Methylenchlorid wurde bei -50° in 1.5 Stdn. die Lösung von 40.0 g (250 mMol) Brom in 50 ccm Methylenchlorid zugetropft und noch 1 Stde. weitergerührt. 67.5 g (1.25 Mol) feingepulv. Natrium-methanolat wurden in Portionen in 30 Min. zugefügt und die Suspension 30 Min. bei -50° gerührt. Die Bildung von 57 machte sich durch eine Orangefärbung der Lösung bemerkbar. Während 250 ccm trockenes Dimethylsulfoxid langsam zugetropft wurden, ließ man die Temp. auf 20° steigen. Durch Kühlen mit kaltem Wasser mußte die exotherme Reaktion kontrolliert werden. Nach 12-stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde unter Kühlung 400 ccm Wasser zugegeben und viermal mit je 200 ccm Cyclohexan extrahiert.
Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Wasserstrahlvak. destilliert. Bei 78-80°/12 Torr gingen 25.2 g (188 mMol, 75 %) 32 als orangegelbe Flüssigkeit über; n_D^{20} = 1.5415 (Lit. 43: n_D^{20} = 1.5389).
(GA 24/1 3.100 mg Substanz, 9.122 mg CO_2, 2.140 mg H_2O;
$C_9H_{10}O$ (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51
Gef. C 80.30 H 7.72

UV-Spektrum (Äthanol): starke Endabsorption mit Schultern bei 284.0 nm (log ε = 2.63) und 287.0 nm (log ε = 2.60). NMR-Spektrum Abb. 30.

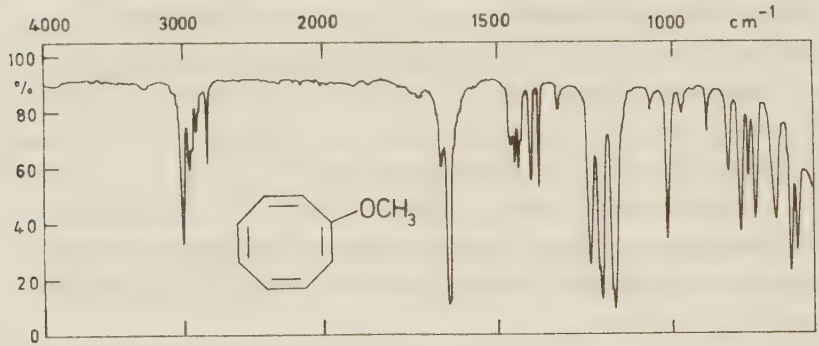


Abb. 47: IR-Spektrum (Film) von Methoxy-cyclooctatetraen (32)

I. Phenoxy-cyclooctatetraen (33)

1. Kalium-phenolat (66)

23.5 g (0.25 Mol) Phenol in 875 ccm Toluol versetzte man mit 14.0 g (0.25 Mol) Kaliumhydroxid in 150 ccm Methanol. Man destillierte das ternäre Gemisch, bis die Siedetemp. 109° betrug. Der beim Abkühlen sich ausscheidende Niederschlag wurde abgesaugt und 5 Stdn. im Hochvak. bei 150° getrocknet. Ausb.: 30.4 g (0.23 Mol, 92 %).

2. Phenoxy-cyclooctatetraen

In die Lösung von 60.0 g (455 mMol) Kalium-phenolat in 375 ccm absol. Dimethylsulfoxid wurden 27.9 g (151 mMol) Brom-cyclooctatetraen (57) in 100 ccm Dimethylsulfoxid in 1 Stde. eingerührt, wobei durch Kühlung die Temp. auf 20° gehalten wurde. Nach 16 stdg. Rühren wurde wie bei der Darstellung von 32 aufgearbeitet. Destillation bei 65-100°/0.001 Torr ergab 23.3 g (119 mMol, 79 %)

33; n_D^{20} = 1.5902. Erneute Destillation lieferte reines 33 als orangegelbe Flüssigkeit bei 77-87°/0.001 Torr: 21.7 g (110 mMol, 73 %); n_D^{20} = 1.5907.
(POCOT) 4.851 mg Substanz, 15.174 mg CO_2, 2.670 mg H_2O

$C_{14}H_{12}O$ (196.2)	Ber.	C	85.68	H	6.16
	Gef.	C	85.37	H	6.16

Molekulargewicht (Benzol): 197. NMR-Spektrum Abb. 38. UV-Spektrum (Äthanol) starke Endabsorption mit Schulter bei 270 nm (log ε 3.39).

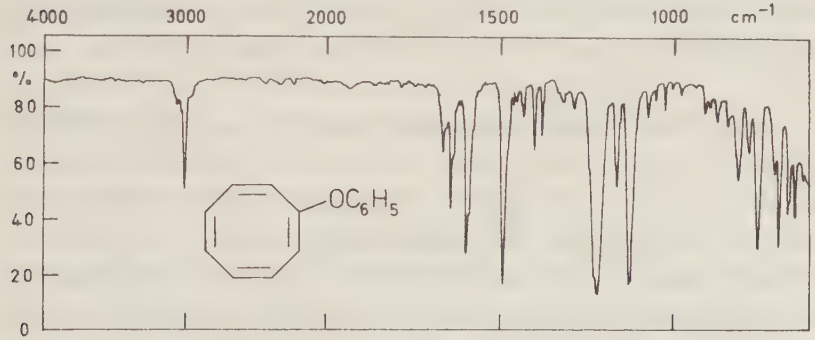


Abb. 48: IR-Spektrum (Film) von Phenoxy-cyclooctatetraen (33)

III. Zum Mechanismus der Chlorierung von Cyclooctatetraen

A. Reaktionen mit Chlor und Antimonpentahalogenid

Da sich die Versuche nur in den Mengenverhältnissen und in der Reaktionstemp. unterscheiden, sei jeweils eine typische Versuchsbeschreibung vorangestellt, die weiteren Experimente in Kurzform wiedergegeben.

1. 3.29 g (11.00 mMol) Antimonpentachlorid wurden in 6 ccm Methylenchlorid bei -78° gelöst, 2 ml einer 4.62 m Lösung von Chlor in Methylenchlorid zupi-

pettiert (9.24 mMol Chlor) und in 10 Min. die ebenfalls auf -78° gekühlte Lösung von 0.95 g (9.13 mMol) Cyclooctatetraen (5) in 3 ccm Methylenchlorid unter Rühren zugetropft. Nach 20 Min. wurde die Mutterlauge durch Absaugen entfernt, die zurückbleibenden Kristalle mit 5 ccm Methylenchlorid gewaschen und 30 Min. im Hochvak. bei -40° getrocknet. Das so erhaltene hellgelbe 8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonat wog 3.78 g (8.00 mMol, 88 %); die bei -40° in flüssigem Schwefeldioxid bereitete Lösung zeigte im NMR-Spektrum ein endo-/exo-Verhältnis (8 : 9) von 43 : 57 an.

2. Entsprechend ergaben 5.55 g (18.50 mMol) $SbCl_5$ in 7 ccm CH_2Cl_2 mit 0.33 g (4.62 mMol) Cl_2 in 1 ccm CH_2Cl_2 und 0.47 g (4.52 mMol) 5 in 3 ccm CH_2Cl_2 bei -78° 1.92 g (4.05 mMol, 90 %) Salze mit 8 : 9 = 65 : 35.

3. 1.49 g (6.87 mMol) Antimonpentafluorid wurden in 4 ccm Methylenchlorid bei -78° gelöst, 1 ml der 4.62 m Lösung von Chlor in Methylenchlorid hinzupipettiert und 0.47 g (4.52 mMol) 5 in 2 ccm Methylenchlorid unter Rühren in 10 Min. zugetropft. Der homogenen Reaktionslösung wurde eine Probe entnommen und NMR-spektroskopiert, wobei man die Gesamtmenge an 8-Chlor-homotropylium-Salzen erfaßte und nicht nur wie bei den vorstehenden Versuchen den kristallin abgeschiedenen Anteil; hier 8 : 9 = 58 : 42

4. 4.43 g (20.40 mMol) SbF_5 in 5 ccm CH_2Cl_2 und 0.33 g (4.62 mMol) Cl_2 in 1 ccm CH_2Cl_2 mit 0.47 g (4.52 mMol) 5 in 2 ccm CH_2Cl_2 bei -78° ergab 8 : 9 = 95 : 5.

5. 1.52 g (7.00 mMol) SbF_5 in 4 ccm CH_2Cl_2 und 0.31 g (4.40 mMol) Cl_2 in 1 ccm CH_2Cl_2 mit 0.45 g (4.33 mMol) 5 in 2 ccm CH_2Cl_2 bei -95° ergaben 8 : 9 = 70 : 30.

6. 4.57 g (21.10 mMol) SbF_5 in 6 ccm CH_2Cl_2 und 0.31 g (4.40 mMol) Cl_2 in 1 ccm CH_2Cl_2 mit 0.45 g (4.33 mMol) 5 in 2 ccm CH_2Cl_2 bei -95° ergaben 8 : 9 = 90 : 10.

B. Reaktion mit Antimonpentachlorid

1. endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonat (8-$SbCl_6$)

2.51 g (8.39 mMol) Antimonpentachlorid wurden in 8 ccm Methylenchlorid im SCHLENK-Kolben mit seitlicher Fritte (Abb. 42) gelöst, bei -60° unter Rühren die ebenfalls auf -60° gekühlte Lösung von 0.43 g (4.13 mMol) Cyclooctatetraen (5) in 4 ccm Methylenchlorid in 10 Min. zugetropft. Nach 20 Min. Rühren bei -60° wurde die Mutterlauge abgesaugt, die hellgelben Kristalle noch zweimal mit je 5 ccm Methylenchlorid gewaschen und für 4 Stdn. unter 0.01 Torr bei -15° vom Lösungsmittel befreit.
Ausb. 1.90 g (4.00 mMol, 94 %); Zers.-P. 71-72° (unter Stickstoff im geschlossenen Rohr). Das NMR-Spektrum (Abb. 1) zeigte nur 8 an.
(GA 253) 6.194 mg Substanz, 4.620 mg CO_2, 1.080 mg H_2O;

$C_8H_8Cl]SbCl_6$ (474.1) Ber. C 20.27 H 1.70
Gef. C 20.35 H 1.95

(Einwaage im Stickstoffkasten unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß).

2. Stöchiometrie der Umsetzung

Der Lösung von 0.80 g (2.68 mMol) Antimonpentachlorid in 2 ccm Schwefeldioxid wurde bei -55° 0.23 g (2.21 mMol) 5 zugetropft. Nach weiteren 15 Min. Rühren bei -55° wurden feine gelbe Kristalle durch Zugabe von 1 ccm Schwefeldioxid wieder gelöst und von einer Probe bei -40° das NMR-Spektrum aufgenommen (Abb. 2). Aus der Integration folgte, daß nur 60 % 5 reagiert hatten (60 % von 2.21 mMol = 1.33 mMol). Pro Mol 5 sind also 2 Mole $SbCl_5$ nötig (2.68 mMol/2 = 1.34 mMol).

C. Reaktion des endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonats mit Chlorid-ionen

300 mg (0.63 mMol) endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonat (8-$SbCl_6$) wurden bei -50° in 2 ccm Schwefeldioxid gelöst, 80 mg (0.73 mMol) wasserfreies Tetramethylammonium-chlorid zugegeben, 30 Min. gerührt und bei -40° das NMR-Spektrum aufgenommen (Abb. 3).

IV. 8-Chlor-homotropylium-Salze aus cis- und trans-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5)

A. Mit Antimonpentachlorid

1. Aus cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7) in Methylenchlorid

Zu der auf -50° gekühlten Lösung von 0.38 g (2.17 mMol) cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7) in 9 ccm Methylenchlorid wurde die ebenfalls auf -50° gekühlte Lösung von 1.00 g (3.14 mMol) Antimonpentachlorid in 6 ccm Methylenchlorid zugetropft. Nach 1 Std. Rühren bei -40° wurde abgesaugt, und die zurückbleibenden Kristalle mit 2 mal 10 ccm Methylenchlorid gewaschen und im Hochvak. bei -25° 4 Stdn. getrocknet. Ausb.: 0.98 g (2.06 mMol, 95 %) reines exo-Salz 9-$SbCl_6$ (NMR-Spektrum Abb. 4).

Umgekehrte Zugabeweise:

Der Lösung von 1.20 g (4.01 mMol) Antimonpentachlorid in 5 ccm Methylenchlorid wurde bei -75° die auf -75° gekühlte Lösung von 0.19 g (1.08 mMol) 7 in 5 ccm Methylenchlorid in 2 Stdn. zugetropft. Nach 1-stdg. Rühren bei -75° wurde die Mutterlauge abgesaugt und die zurückbleibenden Kristalle im

Hochvak. bei -20° für 2 Stdn. getrocknet. Ausb.: 0.52 g (1.10 mMol, 102 %). Das NMR-Spektrum zeigt auch hier nur 9 an.

2. Aus 7 in Schwefeldioxid

1.58 g (5.28 mMol) $SbCl_5$ wurden bei -75° in 6 ccm Schwefeldioxid gelöst und dazu die auf -50° gehaltene Lösung von 0.30 g (1.71 mMol) 7 in 8 ccm Schwefeldioxid in 15 Min. zugetropft. Nach weiteren 15 Min. wurde das NMR-Spektrum einer Probe bei -40° gemessen: Nur die Signale von 9.
In einem weiteren Versuch wurden 0.11 g (0.63 mMol) 7 in 1 ccm Schwefeldioxid im NMR-Röhrchen bei - 79° mit 0.34 g (1.14 mMol) $SbCl_5$ versetzt. In 5 Min. wurde im NMR-Spektrometer auf -40° aufgetaut und das Spektrum gemessen: Neben 9 zeigten sich etwa 10 % endo-Ion 8.

3. Aus 7 in Chloroform

1.76 g (5.88 mMol) $SbCl_5$ wurde bei -70° in 20 ccm Chloroform, das unmittelbar vorher eine Säule mit basischem Aluminiumoxid (WOELM) passierte, gelöst; in 1.5 Stdn. tropfte man die ebenfalls auf -70° gekühlte Lösung von 0.50 g (2.86 mMol) 7 in 20 ccm Chloroform unter kräftigem Rühren zu. Es fiel sofort ein hellgelber Niederschlag aus; die Mutterlauge wurde abgenutscht und der Rückstand für 4 Stdn. unter 0.01 Torr bei -35° getrocknet. Die hellgelben Kristalle (1.38, 2.91 mMol, 102 %) wurden in 5 ccm Schwefeldioxid gelöst. Das NMR-Spektrum zeigte 8 und 9 im Verhältnis 1 : 1 an. Zweimaliges Wiederholen des Versuchs lieferte das gleiche Ergebnis.

4. Aus trans-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (13) in Chloroform

Wie vorstehend beschrieben, wurden 1.58 g (5.28 mMol) $SbCl_5$ mit 0.21 g (1.20 mMol) bei -70° in Chloroform umgesetzt, und aufgearbeitet: 0.57 g

(1.22 mMol, 102 %) hellgelbe Kristalle erwiesen sich als reines 9-$SbCl_6$.

B. Mit Antimonpentafluorid

1. Aus cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7) in Schwefeldioxid

1.15 g (5.29 mMol) Antimonpentafluorid wurden im Ölpumpenvak. in einen SCHLENK-Kolben bei -7.5° einkondensiert; durch Aufdestillieren von 5 ccm Schwefeldioxid (von P_2O_5 herab) bei -70° erzeugte man eine klare Lösung. Nach Zugabe von 0.20 g (1.14 mMol) 7 wurde 1 Std. bei -70° gerührt und von einer Probe bei -60° das NMR-Spektrum aufgenommen, das 8 und 9 im Verhältnis 15 : 85 zeigte.

2. Aus 7 in Sulfurylchloridfluorid

5.80 g (26.70 mMol) SbF_5 wurden bei -75° in einen SCHLENK-Kolben einkondensiert, 4 ccm Sulfurylchloridfluorid dazudestilliert und 0.80 g (4.57 mMol) 7 in 5 ccm Sulfurylchloridfluorid während 10 Min. zugetropft. Das bei -40° aufgenommene NMR-Spektrum einer Probe wies 8 und 9 im Verhältnis 1 : 1 nach.

C. Mit Silbertetrafluoroborat

Sämtliche Umsetzungen mit Silbertetrafluoroborat wurden in der Apparatur der Abb. 44 vorgenommen.

1. Aus cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7)

a) exo-8-Chlor-homotropylium-tetrafluoroborat

In 1.2-Dichloräthan

1.55 g (8.86 mMol) 7 wurde in 20 ccm 1.2-Dichloräthan bei -30° gelöst, und die ebenfalls auf -30° gekühlte Lösung von 1.78 g (9.12 mMol) Silbertetrafluoroborat in 20 ccm 1.2-Dichloräthan in 1 Std. zugetropft. Nach 1-stdg. Rühren bei -30° saugte man ab und trocknete den Rückstand am Ölpumpenvak. für 1 Std. bei -30°, dann für 2 Stdn. im Hochvak. bei -30° bis -20°. Aus dem Feststoff (2.98 g), der ein Gemisch aus Silberchlorid und 8-Chlor-homotropylium-tetrafluoroborat darstellt, wurde bei -50° mit 10 ccm Schwefeldioxid das Homotropylium-Salz herausgelöst und von Silberchlorid abgesaugt; letzteres wog nach Waschen mit Aceton/Wasser und Trocknen 1.28 g (8.93 mMol). Das Filtrat, das somit 1.70 g (85 %) 9-BF_4 enthielt, wurde auf 5 ccm eingeengt, nochmals bei -50° filtriert und mit 5 ccm Chloroform versetzt. Nach Abziehen weiterer 4 ccm Schwefeldioxid kristallisierte ein ockerfarbener Feststoff aus, der bei -50° abgesaugt und 2 Stdn. unter 0.1 Torr bei -30° und 4 Stdn. unter 0.01 Torr bei -20° getrocknet wurde. Ausb.: 0.74 g (3.27 mMol, 37 %) reines exo-Salz 9-BF_4; NMR-Spektrum Abb. 5.
Die relativ große Löslichkeit von 9-BF_4 ist für die geringe Reinausbeute verantwortlich. Im NMR-Spektrum des Rohproduktes sind nur die Signale von 9 zu sehen.

In Schwefeldioxid

1.99 g (10.20 mMol) Silbertetrafluoroborat wurden in 20 ccm Schwefeldioxid bei -30° gelöst bzw. suspendiert, auf -70° gekühlt und die auf -50° gehaltene Lösung von 1.75 g (10.00 mMol) 7 in 20 ccm Schwefeldioxid in 30 min. zugetropft. Es wurde 6 Stdn. bei -70 bis -60° gerührt, abgesaugt und das Filtrat auf 7 ccm eingeengt. Im bei -40° aufgenommenen NMR-Spektrum einer Probe waren nur

die Linien von 9 festzustellen. Die Lösung wurde auf 1 ccm konzentriert und mit Chloroform bei -70° ein hellgelber Feststoff ausgefällt, der abgesaugt und für 8 Stdn. im Hochvak. bei -30° bis -20° getrocknet wurde: 0.77 g (3.40 mMol, 34 % 9-BF_4; Zers.-P. 70-71°. Ein Teil des Feststoffes wurde unter Stickstoff in ein Röhrchen mit seitlichem Hahn abgefüllt und aus diesem unter Stickstoff-Dusche eine Probe für die C,H-Analyse entnommen. Das Produkt ist extrem feuchtigkeitsempfindlich und verwandelt sich an der Luft in 5 Sec. in einen schwarzen Teer.

(GA 402) 2.700 mg Substanz, 4.292 mg CO_2, 0.936 mg H_2O;

$C_8H_8Cl]BF_4$ (226.4)	Ber.	C	42.43	H	3.56
	Gef.	C	43.38	H	3.88

In Anbetracht der großen Empfindlichkeit des Salzes sind die Analysenwerte noch befriedigend. Da bei Hydrolyse BF_3 abgespalten wird, sind die gefundenen Analysenzahlen etwas zu hoch.

b) endo-8-Chlor-homotropylium-tetrafluoroborat (8-BF_4)

Zu einer auf -30° gekühlten Lösung von 1.63 g (8.36 mMol) Silbertetrafluoroborat in 15 ccm 1.2-Dichloräthan wurde die ebenfalls auf -30° gehaltene Lösung von 0.77 g (4.40 mMol) 7 in 15 ccm 1.2-Dichloräthan in 1.5 Stdn. zugetropft. Nach weiterem Rühren für 30 Min. bei -30° wurde bei -30° im Ölpumpenvak. durch eine G-4 Fritte abgesaugt und der Rückstand 3 Stdn. im Ölpumpenvak. bei -30 bis -20° getrocknet. Den Feststoff (1.54 g) digerierte man bei -60° für 15 Min. mit 20 ccm Schwefeldioxid und saugte durch eine G-4 Fritte ab. Der verbleibende Rückstand an Silberchlorid wog nach Waschen mit Aceton/Wasser und Trocknen 0.79 g (5.50 mMol). Die Rohausb. an Homotropylium-Salz betrug demnach 0.75 g (3.32 mMol, 75 %).

Das Schwefeldioxid-Filtrat wird auf 5 ccm eingeengt. Das von einer Probe bei -40° gemessene NMR-Spektrum zeigte das endo-8-Chlor-homotropylium-Ion 8 neben noch 10 % des exo-Isomeren 9 an. Die Lösung in Schwefeldioxid wurde

mit 5 ccm Chloroform versetzt und nach dem Abziehen von weiteren 3 ccm Schwefeldioxid fiel ein hellgelber Feststoff aus, der durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und 5 Stdn. lang im Hochvak. bei -30 bis -20° getrocknet wurde: 0.40 g (1.77 mMol, 40 %) 8-BF_4 mit Zers.-P. 48-50° (unter Stickstoff). Für die Ausführung der C,H-Analyse gilt das bei 9-BF_4 Gesagte, da 8-BF_4 ähnlich empfindlich ist; es verpufft an Luft innerhalb von 5 Sec.
(GA 447) 2.774 mg Substanz, 4.530 mg CO_2, 0.980 mg H_2O;

$C_8H_8Cl]BF_4$ (226.4) Ber. C 42.43 H 3.56
Gef. C 44.57 H 3.95

c) Stereospezifität

Wie oben wurden 2.25 g (11.5 mMol) Silbertetrafluoroborat mit 0.55 g (3.1 mMol) 7 bei -30° umgesetzt. Nun wurde aber nicht abgesaugt, sondern das Lösungsmittel erst im Ölpumpenvak. in 5 Stdn., dann unter 0.01 Torr in 7 Stdn. bei -30 bis -20° abgezogen, um zur Bestimmung der Sterospezifität die Gesamtheit an 8-Chlorhomotropylium-Salzen zu erfassen. Der Rückstand wurde mit Schwefeldioxid digeriert, die Lösung abgesaugt und das Filtrat eingeengt. Eine Probe zeigte im NMR-Spektrum nur die Linien von 8 an (Abb. 6).

2. Aus trans-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (13)

Analog obiger Versuchsdurchführung zur Bestimmung der Sterospezifität wurden 0.88 g (4.51 mMol) Silbertetrafluoroborat mit 0.28 g (1.60 mMol) 13 in 1.2-Dichloräthan bei -30° umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand mit Schwefeldioxid extrahiert und das Filtrat NMR-spektroskopisch vermessen: Es war nur 9-BF_4 entstanden.

V. Reaktionskinetische Untersuchungen

A. Umlagerung des endo-8-Chlor-homotropylium-tetrafluoroborats (8-BF_4) in das exo-Isomere 9-BF_4

1. Bereitung der Proben

Wie für die Darstellung von 8-BF_4 beschrieben, wurden 4.31 g (22.1 mMol) Silbertetrafluoroborat mit 1.88 g (10.7 mMol) 7 in 1.2-Dichloräthan bei -33° umgesetzt. Der Niederschlag aus Silberchlorid und 8-BF_4 wog nach dem Waschen mit 1.2-Dichloräthan und Trocknen im Hochvak. 3.00 g. Davon lösten sich 1.00 g beim Digerieren mit 20 ccm Schwefeldioxid bei -60°. Das Filtrat wurde auf etwa 6 ccm eingeengt und nochmals durch eine G-4 Fritte gesaugt. Die Stammlösung wog 9.25 g, wobei 1.00 g auf gelöste Substanz entfiel und zwar laut NMR-Spektrum 0.91 g (4.02 mMol) auf 8-BF_4 und 0.09 g auf 1.2-Dichloräthan.
Von dieser Lösung wurden bei -60° Proben in NMR-Röhrchen abgefüllt und diese dann abgeschmolzen.

2. Ausführung der Messung

Die NMR-Röhrchen wurden in das Bad (destilliertes Wasser) eines Colora-Ultrathermostaten völlig eingetaucht. Zur Bestimmung des ersten Meßpunktes wurde das Röhrchen 1-5 Min. auf die Reaktionstemperatur gebracht; anschließend stoppte man durch Eintauchen in ein Bad von -40° die Umlagerung ab. Bei der Aufnahme des NMR-Spektrums bei -40° wurde zweimal über den Bereich von τ 2.5-4.5 integriert (Maschinen-Integration). Bei τ 2.71 absorbiert das exo-8-H und bei 3.67 die Protonen 1- und 7-H von 8, während bei 3.18 die Protonen 1- und 7-H von 9 auftreten. Nachdem das Röhrchen erneut für eine bestimmte Zeit in den Thermostaten getaucht worden war, nahm man durch neuerliche Integration eine zweite Konzentrationsbestimmung vor. Die Verweilzeiten im Thermostaten wurden als Reaktionszeiten aneinandergereiht.

3. Auswertung der Meßergebnisse

a) k-Werte

Für jeden Meßpunkt wurde die Summe der Integrationswerte der Protonen 1,7-H von 8 (= A) und von 9 (= B) gleich 100 % gesetzt. Der Prozentgehalt an 8 (= c_t) ergab sich durch Division des Wertes A durch die Aumme A + B.

$$c_t = \frac{A}{A + B}$$

Aus der Doppelintegration erhielt man für jeden Zeitpunkt zwei Werte für c_t, aus denen der Mittelwert verwendet wurde. Bei der Darstellung und vor allem beim erstmaligen Eintemperieren war schon etwas 9 entstanden, so daß der erste Meßpunkt nie bei $c_t = c_o = 100$ % liegt; dies ist für eine Auswertung nach erster Ordnung auch nicht notwendig.

Längeres Eintemperieren auf die jeweilige Reaktionstemperatur zum Abschluß einer Meßreihe ergab immer nur reines 9, ein Gehalt an 8 ($\geqslant$ 2 %) war nie nachweisbar. Ein Vergleich der Summe A + B mit dem Integrationswert des in der Lösung enthaltenen 1.2-Dichloräthans zeigte, daß die Umlagerung quantitativ verlief. Als Beispiel einer Meßreihe seien die Werte der Umlagerung bei $+15.1^{\circ}$ angegeben (Tab. 5).

Messungen wurden bei den fünf Temperaturen 15.1°, 22.3°, 25.2°, 30.0° und 36.9° durchgeführt. Auftragen der Werte von $\log c_o/c_t$ gegen die Zeit t ergab Geraden; die Reaktion gehorcht also dem Gesetz erster Ordnung. Aus den Steigungen wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_1 ermittelt (Abb. 49).

$$\log \frac{c_o}{c_t} = \frac{k_1 \cdot t}{2.303}$$

In Tab. 1 (S. 23) sind diese zusammen mit den Halbwertszeiten und den Angaben, bis zu welchem Umsatz die Reaktionen gemessen wurde, aufgeführt.

Tab. 5: NMR-spektroskopische Meßwerte für die Kinetik der Umlagerung von 8-BF_4 in 9-BF_4 in Schwefeldioxid bei +15.1°

Zeit (Min.)	c_t (% 8)	c_o/c_t	log c_o/c_t
0	79.1	1.000	0.000
10	71.7	1.104	0.043
20	68.2	1.160	0.064
30	62.8	1.260	0.100
40	58.7	1.348	0.130
50	53.9	1.468	0.167
65	49.6	1.597	0.203
80	43.6	1.815	0.259
95	38.7	2.045	0.311
110	36.2	2.187	0.340
126	30.8	2.570	0.410
142	28.6	2.767	0.442
155	25.8	3.070	0.487
170	22.2	3.565	0.552
185	19.9	3.980	0.600
200	17.1	4.630	0.666

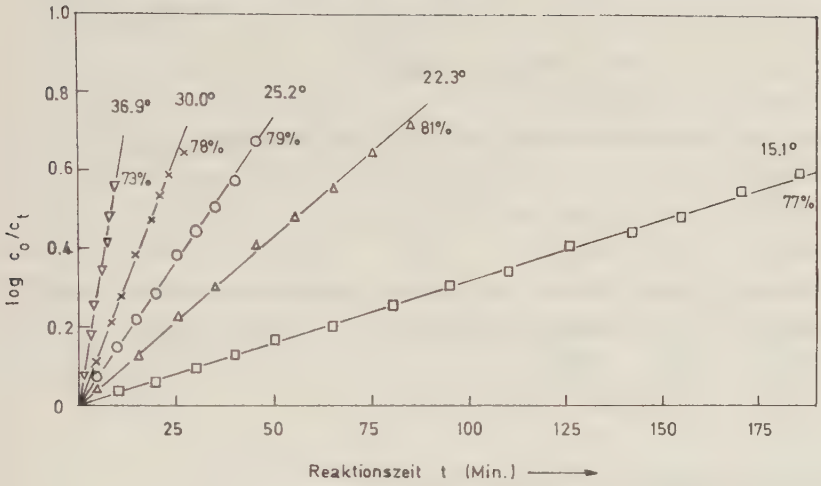


Abb. 49: Kinetik der Umlagerung von 8-BF_4 in 9-BF_4 in Schwefeldioxid bei verschiedenen Temperaturen

b) Aktivierungsparameter

Durch Logarithmieren der ARRHENIUS-Gleichung erhält man:

$$\log k = \log A - \frac{E_A}{2.303 \cdot R \cdot T}$$

Im Diagramm log k gegen 1/T resultieren Geraden, aus deren Steigung C die Aktivierungsenergie E_A entnommen werden kann:

$$E_A = -4.576 \cdot C$$

log A errechnet sich nach:

$$\log A = \log k + \frac{E_A}{4.576 \cdot T}$$

Die Theorie des Übergangszustandes ergibt die EYRING-Gleichung:

$$\log \frac{k}{T} = \log \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\neq}}{4.576} - \frac{\Delta H^{\neq}}{4.576 \cdot T}$$

Trägt man log k/T gegen 1/T auf, so erhält man wiederum eine Gerade, aus deren Steigung C' sich die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\neq}$ errechnen läßt.

$$\Delta H^{\neq} = -4.576 \cdot C'$$

Zur Aktivierungsentropie $\Delta S^{\neq}$ gelangt man mit:

$$\Delta S^{\neq} = 4.576 (\log k - 10.32 - \log T) + \frac{H}{T}$$

Und die freie Aktivierungsenthalpie ist definiert als:

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T \cdot \Delta S^{\neq}$$

Die Bestimmung der Aktivierungsgrößen sei an Hand der Tabelle 6 und der Abbildung 50 aufgezeigt.

Die graphisch ermittelten Aktivierungsparameter stimmen gut mit den durch das Computer-Programm ARHEY (S. 23) berechneten überein und sind deshalb nicht gesondert angegeben.

Tab. 6: Kinetische Daten für die Umlagerung von 8-BF_4 in 9-BF_4 in Schwefeldioxid

T (^oC)	T (^oK)	1000/T ($1/^oK$)	$10^4 \cdot k_1$ ($Sec.^{-1}$)	$4 + \log k_1$	$7 + \log k_1/T$
15.1	288.3	3.4685	1.24	0.09342	0.63356
22.3	295.5	3.3845	3.36	0.52634	1.05584
25.2	298.4	3.3517	5.91	0.74273	1.26799
30.0	303.2	3.2986	9.89	0.99520	1.51353
36.9	310.1	3.2252	21.9	1.34044	1.84900

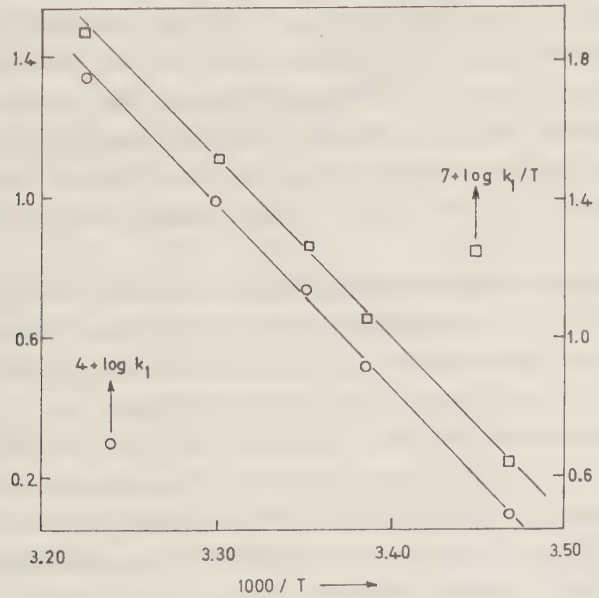


Abb. 50: Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten der Umlagerung von 8-BF_4 in 9-BF_4 in Schwefeldioxid

4. Katalyse durch cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7)

Zu 1 ccm einer Lösung, die 45 mg 8-BF_4 und 20 mg 9-BF_4 (Mol-verhältnis 70 : 30) in Schwefeldioxid enthielt, wurden bei -78° (die Lösung war vollkommen erstarrt) 15 mg (30 Mol-%) 7 gegeben. Nach Auftauen der Mischung im NMR-Spektrometer auf -40° wurde 5 Min. später das Spektrum aufgenommen; es zeigte nur noch die exo-Verbindung 9 an.

B. Umlagerung des endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonats (8-$SbCl_6$) in die exo-Verbindung 9-$SbCl_6$

Die Löslichkeit der Hexachloroantimonate von 8 und 9 in Schwefeldioxid ist bei weitem geringer als die der Tetrafluoroborate. Für eine ausreichend genaue NMR-spektroskopische Verfolgung der Umlagerung erwies sich eine Konzentration von etwa 0.3 Mol 8-$SbCl_6$ (150 g in 1000 g Schwefeldioxid) als nötig. Um diese zu erhalten, ohne daß die Umlagerung während des Auflösevorgangs zu weit fortschritt, erwärmte man vorteilhaft kurzzeitig auf eine Temperatur oberhalb des Siedepunktes von Schwefeldioxid (-10°). Die hierzu verwendete Apparatur wird in Abb. 51 skizziert.

Das Gefäß wurde mit trockenem Stickstoff durch das seitliche Rohr gespült; durch Hahn 1 brachte man mit Injektionsspritzen 11.27 g (37.6 mMol) Antimonpentachlorid und 30 ccm Methylenchlorid ein. Nachdem der Schliff mit einer Gummikappe verschlossen war, wurde die Apparatur in ein Kältebad von -75° getaucht. Durch die Gummimembran und Hahn 1 setzte man in 30 Min. mit einer Injektionsspritze 2.03 g (19.5 mMol) Cyclooctatetraen (5) in 10 ccm Methylenchlorid unter Rühren und Schütteln zu. Nach 8 Stdn. bei -75° saugte man die Mutterlauge über die seitlich angebrachte Glasfritte F und Hahn 2 ab und wusch die hellgelben Kristalle zweimal mit je 40 ccm Methylenchlorid. Nach 5-stdg. Trocknen im Hochvak. bei -25° hatte man 7.53 g (15.9 mMol, 85 %) 8-$SbCl_6$. Auf das Salz wurde im Ölpumpenvak. bei -60° 44.20 g Schwefeldioxid, das über Phosphorpentoxid stand, aufkondensiert. Das Volumen der Lösung betrug bei -60° 32 ccm, bei

-20^{o} 38 ccm.

Hähne 1 und 2 wurden dann geschlossen und durch Erwärmen des Gefäßes auf 0^{o} für 3 Min. eine homogene Lösung erzeugt. Beim Abkühlen auf -20^{o} fielen keine Kristalle aus. Hahn 2 wurde geöffnet und trockener Stickstoff eingeleitet; durch den Hahn 1 entnahm man mit Injektionsspritzen, die unter Feuchtigkeitsausschluß auf -70^{o} vorgekühlt waren, Proben und füllte in NMR-Röhrchen ab, die dann abgeschmolzen wurden.

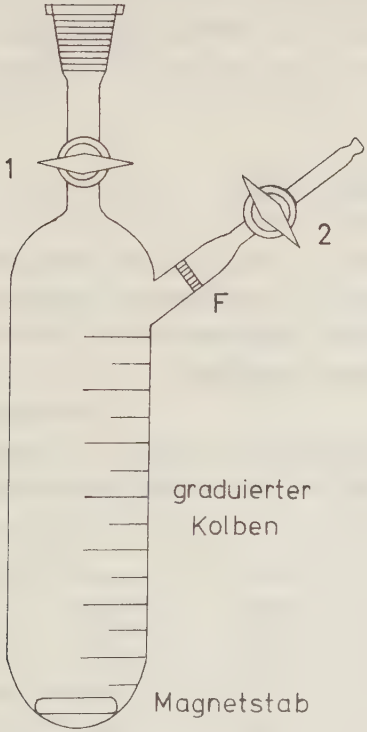


Abb. 51: Apparatur zur Probenbereitung

2. Ausführung der Messung

Die Umlagerung wurde im Probenkopf des NMR-Spektrometers vorgenommen, der auf die jeweilige Reaktionstemperatur eingestellt war.

Die Temperaturbestimmung erfolgte zu Beginn und Abschluß jedes kinetischen Versuchs durch Ermittlung der Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen den beiden Multipletts des Methanols. Die NMR-Röhrchen wurden während der gesamten Meßzeit im Probenkopf des Spektrometers belassen; in bestimmten Zeitabständen nahm man von τ 2.5 - 5.0 auf. Bei τ 3.65 absorbieren die Protonen 1- und 7-H von 8 als Triplett (Fläche = A) und bei 3.13 erscheint das Triplett (Fläche = B) der Protonen 1,7-H von 9. Die Flächen wurden durch Planimetrieren der Tripletts ermittelt, da die Integrationswerte des Spektrometers bei der hohen Verstärkung zu ungenau waren. Der Fortlauf der Reaktion wurde an Hand der Abnahme der Konzentration von 8 verfolgt ($c_t = A/(A + B)$).

3. Auswertung der Meßergebnisse

Die Anfangskonzentration c_o an 8 betrug nicht 100 %, da beim Auflösen und Eintemperieren der Probe die Umlagerung schon eingesetzt hatte. Auftragen von $\log c_o/c_t$ gegen die Zeit t ergab auch hier Geraden; die Reaktion folgt also dem Gesetz der ersten Ordnung (Abb. 52).

Tab. 7: Kinetische Daten für die Umlagerung von 8-$SbCl_6$ zu 9-$SbCl_6$ in Schwefeldioxid

T (^oC)	T (^oK)	1000/T ($1/^oK$)	$10^5 \cdot k_1$ (Sec^{-1})	5 + log k_1	7 + log k_1/T
-14.5	258.7	3.8661	3.81	0.58035	0.16762
-12.0	261.2	3.8290	5.28	0.72263	0.30572
- 6.5	266.7	3.7501	10.9	1.03743	0.61647
- 0.5	272.7	3.6675	24.2	1.38382	0.94819
+ 3.0	276.2	3.6210	39.2	1.59329	1.15212

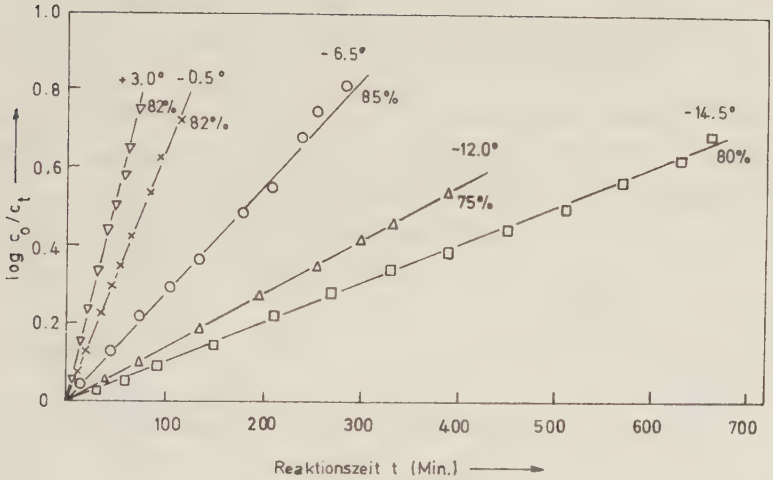


Abb. 52: Kinetik der Umlagerung von $\underline{8}$-$SbCl_6$ in $\underline{9}$-$SbCl_6$ in Schwefeldioxid bei verschiedenen Temperaturen

Die graphisch ermittelten Aktivierungsparameter (Abb. 53) stimmen gut mit den durch das Computer-Programm ARHEY (S. 25) berechneten überein und wurden deshalb nicht gesondert aufgeführt.

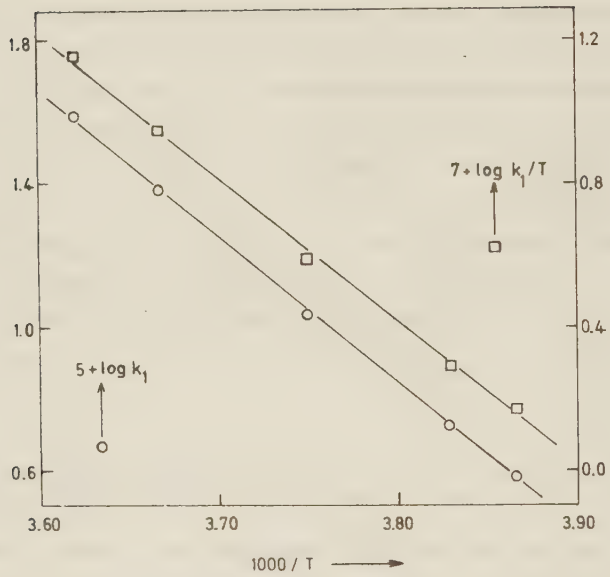


Abb. 53: Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten der Umlagerung von 8-$SbCl_6$ in 9-$SbCl_6$ in Schwefeldioxid

C. Epimerisierung des cis-7.8-Dichlor-cyclooctatriens-(1.3.5) (7)

1. Bereitung der Proben

Auf 960 mg (5.48 mMol) frisch umkristallisiertes 7 wurden bei -40° 14.27 g (10.5 ccm) Schwefeldioxid von Phosphorpentoxid herab aufkondensiert, von der klaren Lösung Proben in NMR-Röhrchen abgefüllt und abgeschmolzen.

2. Ausführung der Messung

cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7) wurde im Probenkopf des NMR-Spektrometers, der auf die jeweiligen Reaktionstemp. eingestellt war, epimerisiert. Nach

3 Min. nahm man die erste Messung durch Integrieren über den Bereich von τ 4.4 - 5.5 vor. Bei τ 4.83 absorbieren 7- und 8-H von 7 (Fläche = A) und bei 5.26 die entsprechenden Protonen von 13 (Fläche = B). Die Summe A + B wurde wie üblich gleich 100 % gesetzt; der Gehalt an 7 ergab sich also c_t = A/(A + B).

Wurde die Probe nach Erreichen des Gleichgewichts noch längere Zeit bei der Meßtemp. aufbewahrt, so macht sich die beginnende Valenztautomerisierung 13 ⟶ 15 im NMR-Spektrum durch das Auftreten der Signale von trans-7.8-Dichlor-bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4) (15) bemerkbar.

3. Auswertung

Für die Gleichgewichtsreaktion erster Ordnung

$$7 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 13$$

gilt das Geschwindigkeitsgesetz

$$\ln \frac{c_o - c_e}{c_t - c_e} = (k_1 + k_{-1}) \cdot t$$

Mit c_o = Konzentration an 7 zur Zeit 0
c_e = Konzentration an 7 im Gleichgewicht
c_t = Konzentration an 7 zur Zeit t

Beim Auftragen der Werte von $\log (c_o - c_e)/(c_t - c_e)$ gegen die Zeit t resultierten Geraden aus deren Steigungen C sich die Summe der RG-Konstanten ergab (Abb. 54).

$$k_1 + k_{-1} = 2.303 \cdot C$$

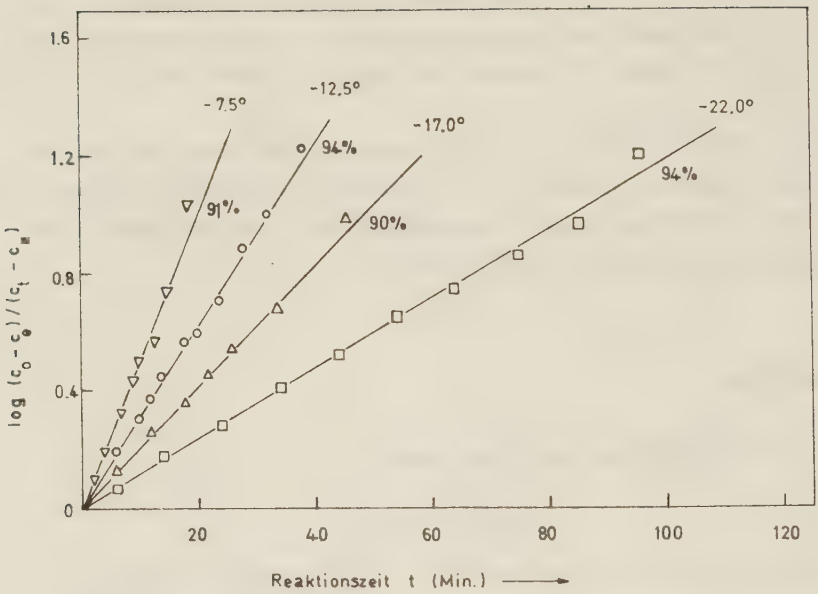


Abb. 54: Kinetik der Epimerisierung von 7 zu 13 in Schwefeldioxid bei verschiedenen Temperaturen

Aus der Definition der Gleichgewichtskonstanten folgt:

$$k_1 = \frac{c_o - c_e}{c_o} \cdot (k_1 + k_{-1})$$

Da die Gleichgewichtskonzentration c_e in jeden Meßpunkt eingeht, ist deren genaue Kenntnis wichtig. Die als Mittelwerte aus 5 Messungen am Schluß eines kinetischen Versuchs bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen an 7 wurden in einem Diagramm gegen die Temperatur aufgetragen und nach Durchlegen einer optimalen Geraden korrigierte Werte für c_e entnommen; diese grobe Näherung, die c_e als lineare Funktion der Temp. betrachtet, gilt natürlich nur für einen engen Bereich. Die Summe

der Geschwindigkeitskonstanten, c_e sowie k_1 und k_{-1} werden in Tab. 3 (S. 27) aufgeführt. Tab. 8 und Abb. 55 enthalten die Daten, die zur Ermittlung der Aktivierungsparameter (S. 27) dienten.

Tab. 8: Kinetik der Epimerisierung von 7 zu 13 in Schwefeldioxid

T (^oC)	T (^oK)	1000/T ($1/^oK$)	$10^4 \cdot k_1$ (Sec^{-1})	$4 + \log k_1$	$6 + \log k_1/T$
-22.0	251.2	3.9809	3.11	0.49276	0.09274
-17.0	256.2	3.9032	5.15	0.71181	0.30323
-12.5	260.7	3.8358	7.72	0.88762	0.47148
- 7.5	265.7	3.7637	12.2	1.08636	0.66197

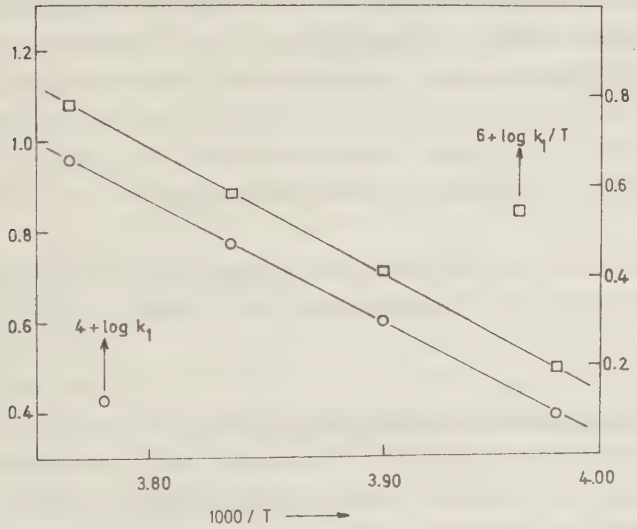


Abb. 55: Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten der Epimerisierung von 7 zu 13 in Schwefeldioxid

VI. Weitere Homotropylium-Salze

A. 8-Halogen-homotropylium-tetrafluoroborate

1. exo-8-Brom-homotropylium-tetrafluoroborat (25-BF_4)

0.62 g (6.0 mMol) Cyclooctatetraen (5) wurden bei -60° mit 0.96 g (6.0 mMol) Brom in 20 ccm Chloroform umgesetzt. Diese Lösung von cis-7.8-Dibrom-cyclooctatrien-(1.3.5) (10) hielt man bei -60° und tropfte sie zur Lösung von 1.48 g (7.6 mMol) Silbertetrafluoroborat in 30 ccm eines 2 : 1 Gemisches aus 1.2-Dichloräthan und Chloroform bei -60°. Der Niederschlag von Silberbromid und 25-BF_4 wurde abgesaugt, 3 Stdn. im Hochvak. bei -30 bis -20° getrocknet und das Homotropylium-Salz mit Schwefeldioxid bei -60° herausgelöst. Aus dem Filtrat, dessen NMR-Spektrum bei -40° die Linien von 25 zeigte, wurde nach Abziehen des Schwefeldioxids bis auf 3 ccm mit 5 ccm Chloroform bei -70° ein gelber kristalliner Feststoff ausgefällt, der nach 5-stdg. Trocknen im Hochvak. bei -25° 1.09 g (4.02 mMol, 67 %) wog. Zers.-P. 68-70° (unter Stickstoff).
(GA 448) 12.844 mg Substanz, 16.784 mg CO_2, 3.930 mg H_2O;

$C_8H_8Br]BF_4$ (270.9)	Ber.	C	35.47	H	2.98
	Gef.	C	35.66	H	3.42

Angesichts der großen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Salzes sind die Analysenwerte als sehr gut zu bezeichnen.

2. endo-8-Brom-homotropylium-tetrafluoroborat (26-BF_4)

a) Bei der Zugabe von 0.82 g (7.9 mMol) 5 zu einer Lösung von 3.19 g (16.4 mMol) Silbertetrafluoroborat in 15 ccm 1.2-Dichloräthan fiel schon bei Raumtemp. ein farbloser Niederschlag (Komplex) aus. Bei -35° wurde dieser Suspension

1.26 g (7.9 mMol) Brom in 7 ccm 1.2-Dichloräthan in 2 Stdn. zugetropft. Nach 1-stdg. Rühren wurde der Niederschlag abgesaugt, im Hochvak. getrocknet und bei -50° mit 10 ccm Schwefeldioxid digeriert. Das Filtrat, dessen NMR-Spektrum nur die Linien von 26 zeigte, wurde auf 2 ccm eingeengt. Bei der Zugabe von 5 ccm Chloroform kristallisierten bei -70° ockergelbe Sternchen aus, die 6 Stdn. im Hochvak. bei -20° getrocknet wurden. Ausb. 1.42 g (5.24 mMol, 67 %). Zers.-P. 45-46°.

(GA 553/I) 9.080 mg Substanz, 12.696 mg CO_2, 2.810 mg H_2O;

$C_8H_8Br]BF_4$ (270.9)	Ber.	C	35.47	H	2.98
	Gef.	C	38.16	H	3.46

Bei dieser Verbindung konnten wegen ihrer hohen Empfindlichkeit keine besseren Analysenwerte erzielt werden.

b) Die Mischung aus 3.97 g (20.35 mMol) Silberfluoroborat und 0.70 g (6.73 mMol) 5 in 25 ccm 1.2-Dichloräthan wurde mit 1.07 g (6.68 mMol) Brom bei -35° im Verlaufe von 5 Stdn. umgesetzt. Das Lösungsmittel zog man im Ölpumpen- bzw. Hochvak. ab und digerierte den Rückstand bei -60° mit 10 ccm Schwefeldioxid. Nach dem Absaugen wurde vom Filtrat bei -40° ein NMR-Spektrum aufgenommen, das nur die Banden von 26 neben dem Singulett des 1.2-Dichloräthans zeigte. Dieser Versuch zeigt somit die hohe Stereoselektivität der endo-Bromierung an.

3. exo-8-Jod-homotropylium-tetrafluoroborat (27-BF_4)

In die Lösung von 1.57 g (8.1 mMol) Silbertetrafluoroborat und 1.72 g (6.8 mMol) Jod in 25 ccm 1.2-Dichloräthan ließ man bei -35° 0.70 g (6.7 mMol) 5 in 10 ccm 1.2-Dichloräthan in 4 Stdn. zutropfen. Da das meiste Jod auskristallisiert war, mußte es sich im Verlaufe der Reaktion immer erst nachlösen. Der Niederschlag wurde nach Absaugen und Trocknen im Hochvak. bei -25° (4.44 g) mit 15 ccm Schwefeldioxid bei -60° ausgelaugt. Nach dem Filtrieren wurde von einer Probe

der Lösung bei -40° das NMR-Spektrum aufgenommen, das die Linien von 27 enthielt; zurück blieben 1.75 g (7.40 mMol) Silberjodid. Nach Zugabe von 5 ccm Chloroform zum Filtrat und Abziehen des Schwefeldioxids bis auf ein Gesamtvolumen von 7 ccm fiel ein ockerfarbener Feststoff aus, der abgesaugt wurde. Aus der Mutterlauge erhielt man nach Abziehen von weiterem Schwefeldioxid eine zweite Fraktion. Die erste Fraktion wurde für 6 Stdn. im Hochvak. bei -25° getrocknet; 0.81 g (2.55 mMol, 38 %) 27-BF_4 mit Zers.-P. 65-66°. Die zweite Fraktion ergab analog 0.65 g (2.05 mMol, 31 %).

(GA 451) 6.388 mg Substanz, 7.366 mg CO_2, 1.680 mg H_2O;

$C_8H_8J]BF_4$ (317.9)	Ber.	C 30.23	H 2.54
	Gef.	C 31.47	H 2.94

Die Verbindung verpufft an Luft innerhalb von 5 Sec. unter Ausstoßen violetter Joddämpfe.

B. Hydroxy- und Alkoxy-homotropylium-Salze

1. exo-8-Hydroxy-homotropylium-Ion (28b)

Die Protonierung des 7.8-Epoxy-cyclooctatriens-(1.3.5) (20) bereitete große Schwierigkeiten. Die versuchten Darstellungsverfahren seien kurz skizziert:
Zutropfen von 20 zu Fluorsulfonsäure führte auch bei -130° noch zu explosionsartiger Zersetzung; auch Versuche, das Epoxid langsam aus einem Lösungsmittel (Pentan, Methylenchlorid, Deuterochloroform, Frigen 113) in Fluorsulfonsäure bei -75° überzuführen, ergaben nur polymere Produkte. Schwefeldioxid und Sulfurylchloridfluorid reagierten schon bei Abwesenheit von Säure mit 20. Übertreiben von 20 durch einen Stickstoffstrom gelang wegen der Schwerflüchtigkeit von 20 nicht. Allein geeignet war die Hochvak.-Destillation von 20 in auf -75° gekühlte Fluorsulfonsäure. Dabei mußte die Abtropfspitze der Destillationsbrücke kurz über der Oberfläche der Fluorsulfonsäure enden, da sonst 20 an der oberen Kolbenwand durch Säurespuren polymerisiert wurde.

2. 1-Hydroxy-, 1-Methoxy- und 1-Phenoxy-homotropylium-Ion

Protonierung: Zu 2 ccm auf -75° gekühlter Fluorsulfonsäure wurden 0.25 g an Cyclooctatetraen-Derivat 29, 32 oder 33 zugetropft, die Mischung 1 Std. gerührt und Proben zur Aufnahme der NMR-Spektren und zur Durchführung der Umlagerung entnommen.

Umlagerung: Die Lösung der Homotropylium-Ionen 30, 34 oder 35 in Fluorsulfonsäure oder konzentrierter Schwefelsäure wurde 1.5 Stdn. lang in einem thermostatisierten Bad auf 70° erhitzt. Nach dem Abkühlen zeigte das NMR-Spektrum protoniertes Acetophenon (Abb. 13).

Deuterierungsversuch: Lösen von 29 in Deuteroschwefelsäure ergab ein NMR-Spektrum, das mit dem der Abb. 12 identisch war; das Deuteron greift am Sauerstoff an. Erhitzte man die Probe für 1 Std. auf 70°, so erhielt man anschließend ein der Abb. 13 analoges Spektrum, wobei das Methyl-singulett an Intensität verloren hatte; der errechnete Einbau von Deuterium in die Methylgruppe betrug 59 %. In einem Kontrollexperiment wurde Acetophenon in Deuteroschwefelsäure für 1 Std. auf 70° erhitzt; der Deuterium-Einbau in die Methylgruppe erreichte 65%. Demnach ist die Geschwindigkeit des Deuterium-Einbaus in beiden Experimenten in gleicher Größenordnung.

3. exo-8-Brom-1-methoxy-homotropylium-bromid (36-Br)

Auf 0.35 g (2.62 mMol) Methoxy-cyclooctatetraen (32), gelöst in 5 ccm Schwefeldioxid, wurde bei -75° 0.42 g (2.63 mMol) Brom kondensiert, die Mischung auf -60° aufgetaut, 30 Min. gerührt und eine Probe abgefüllt. NMR-Spektrum in Abb. 16.

C. 7-Brom-cyclooctatriene-(1.3.5) und Homotropylium-bromide

1. 7-Brom-cyclooctatrien-(1.3.5) (22)

a) Ein Gemisch aus 22 und seinem bicyclischen Valenztautomeren 37 wurde durch Addition von Bromwasserstoff an Cyclooctatetraen (5) in Benzol und anschließende Destillation gewonnen. Ausb.: 55 % (Lit. 65: 53 %).
6.28 g (34.0 mMol) dieses Gemisches, das ungefähr 40 % 37 enthielt, wurde in Benzol bei 10° mit 2.11 g (16.5 mMol) Tetracyanäthylen umgesetzt, um 37 als DIELS-ALDER-Addukt abzufangen. Nach 6 Stdn. wurde das Benzol im Ölpumpenvak. abgezogen und der Rückstand mit Pentan digeriert. Umkristallisieren aus Pentan lieferte reines farbloses 22: 3.41 g (18.4 mMol) mit Schmp. 6-7°.

b) Zu 2.08 g (20.0 mMol) Cyclooctatetraen (5) wurde bei -75° erst 40 ccm Schwefeldioxid und dann bei -95° 2.0 ccm (5.5 g, 68 mMol) Bromwasserstoff destilliert. In 30 Min. wurde auf -70° aufgetaut und bei dieser Temp. 1.5 Stdn. gerührt. Überschüssiges HBr und Lösungsmittel wurden im Ölpumpenvak. bis -30° abgezogen und der Rückstand in 50 ccm Pentan gelöst. Die bei -75° abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und im Hochvak. getrocknet: 3.52 g (19.0 mMol,96 %) farblose Nadeln vom Schmp. 7°.
(GA 480) 7.009 mg Substanz, 13.360 mg CO_2, 3.080 mg H_2O;

C_8H_9Br (185.1)	Ber.	C 51.92	H 4.90
	Gef.	C 52.02	H 4.92

2. Homotropylium-bromid in Schwefeldioxid

Auf 0.15 g (0.8 mMol) 22 wurde bei -70° 2 ccm Schwefeldioxid aufkondensiert; eine Probe schmolz man im NMR-Röhrchen ab. Das NMR-Spektrum zeigte die Linien des Homotropylium-Ions (4); die Signale des endo- und exo-8-Protons koaleszierten bei -15°.

Für die Geschwindigkeitskonstante am Koaleszenzpunkt des Austausches in einem AB-System gilt die Gleichung (67):

$$k_c = \frac{\pi}{2} \sqrt{\Delta\nu^2 + 6\, J^2_{AB}}$$

$\Delta\nu$ ist hier die Differenz der chemischen Verschiebungen des endo- und exo-8-Protons bei unendlich langsamen Austausch. Die gemessene Differenz wird bei sinkender Temperatur immer größer und nähert sich asymptotisch einem Wert von etwa 370 Hz. Die Kopplungskonstante des AB-Systems ist hier $J_{8n, 8x}$ = 6.5 Hz und kann im Vergleich zur großen Differenz der chemischen Verschiebungen vernachlässigt werden. Ebenso blieben die zusätzlichen Kopplungen mit den Ringprotonen 1- und 7-H unberücksichtigt. Es wurde damit die einfache GUTOWSKY-HOLM-Gleichung zugrunde gelegt (18):

$$k_c = \frac{\pi}{2} \cdot \Delta\nu = \frac{\pi}{2} \cdot 370\ \mathrm{Sec}^{-1} = 822\ \mathrm{Sec}^{-1}$$

3. 7-Brom-1-phenyl-cyclooctatrien-(1.3.5) (40)

a) Analog der Darstellung von 22 aus 5 in Schwefeldioxid wurden 0.81 g (4.5 mMol) Phenyl-cyclooctatetraen (38) mit 3.0 ccm (8.3 g, 100 mMol) HBr umgesetzt und wie oben aufgearbeitet.
Aus Pentan erhielt man 1.12 g (4.3 mMol, 95 %) farblose, lange Nadeln vom Schmp. 50.5 - 51°.
(GA 488/2) 4.138 mg Substanz, 9.756 mg CO_2, 1.870 mg H_2O;

$C_{14}H_{13}Br$	(261.2)	Ber.	C 64.38	H 5.02
		Gef.	C 64.34	H 5.06

Molekulargewicht (Benzol): 268; NMR-Spektrum Abb. 19.
UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 291 nm (log ε 3.98), 228 nm (4.12).

b) Auf 0.15 g (0.57 mMol) 40 wurden bei -70° 2 ccm Schwefeldioxid kondensiert, von der so erhaltenen Lösung eine Probe in ein NMR-Röhrchen abgefüllt und dieses abgeschmolzen. NMR-Spektrum Abb. 18.

VII. Reaktion von Homotropylium-Ionen mit Nucleophilen

A. 7-Methoxy-cyclooctatrien-(1.3.5) (41)

Zu 7.10 g (71.0 mMol) Fluorsulfonsäure wurden bei -75° 2.50 g (24.1 mMol) Cyclooctatetraen (5) gegeben. Diese Lösung des Homotropylium-Salzes 4-FSO_3 wurde in 1.5 Stdn. zur auf -75° gekühlten Lösung von Natrium-methanolat zugetropft, die durch Reaktion von 8.16 g (0.355 g-Atom) Natrium in 250 ccm absol. Methanol erhalten worden war. Nach weiterem 2-stdg. Rühren tropfte man 175 ccm Wasser hinzu und schüttelte die Mischung mit 4 mal 100 ccm Pentan aus.
Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ccm Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat bei -10° getrocknet. Alle Manipulationen wurden rasch ausgeführt, so daß die Temp. nicht über 0° stieg. Nach Abziehen des Pentans im Ölpumpenvak. bei -20° wurde der Rückstand bei 20°/0.001 Torr destilliert: 1.78 g (20.5 mMol, 85 %) 41 als farblose Flüssigkeit; n_D^{25} = 1.5150. Erneute Hochvak.-Destillation ergab das Analysenpräparat (n_D^{25} = 1.5144).
(GA S2) 3.217 mg Substanz, 9.381 mg CO_2, 2.570 mg H_2O;

$C_9H_{12}O$ (136.2)	Ber.	C	79.37	H	8.88
	Gef.	C	79.58	H	8.94

UV-Spektrum (Cyclohexan): λ_{max} 261 nm (log ε 3.53). NMR-Spektrum Abb. 20.

Wurde 41 bei 67°/13 Torr destilliert, so stellte sich das Valenztautomerie-Gleichgewicht mit 94 % Bicyclus 42 ein; n_D^{25} = 1.4970. Der Gehaltsbestimmung wurden die Integrationswerte der Methoxy-Singuletts zugrunde gelegt (Abb. 21). Die Integration der olefinischen und der Brückenkopf-Protonen diente als Evidenz für den

Bicyclus und als Kontrolle der Gehaltsbestimmung.

(GA 311) 5.563 mg Substanz, 16.162 mg CO_2, 4.390 mg H_2O

$C_9H_{12}O$ (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88
Gef. C 79.28 H 8.83

B. Reaktion des Homotropylium-Ions (4) mit Bromid-ion

1. Umlagerung

Ein NMR-Röhrchen, das eine Lösung von 70 mg 7-Brom-cyclooctatrien-(1.3.5) (22) und 15 µl Tetramethylsilan in 0.7 ccm Schwefeldioxid enthielt, wurde abgeschmolzen und im auf -4.5° eingestellten Thermostaten aufbewahrt. Nach definierten Zeiten wurde auf -75° abgeschreckt und bei -60° das NMR-Spektrum aufgenommen. Zur Konzentrationsbestimmung wurde integriert, und zwar für 4-Br die Absorptionen der Ringprotonen 2- bis 6-H bei τ 1.0 - 2.0, für 7-Brommethyl-cycloheptatrien (43) das CH_2-Dublett bei 6.20 und für (1-Brom-äthyl)-benzol (23) das Methyl-Dublett bei 7.92. Der Flächenvergleich mit TMS ermöglichte eine Kontrolle der Nebenreaktionen. Die Summe von 4-Br, 23 und 43 zu Beginn der Meßreihe wurde gleich 100 % gesetzt. Die Meßergebnisse sind in Abb. 22 dargestellt.

2. 7-Brom-cyclooctatrien-(1.3.5) (22) und 7-Brom-bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4) (37) in Schwefeldioxid

Ein Gemisch aus 22 und 37 (ca. 40 % 37) wurde in Schwefeldioxid bei -70° gelöst. Das NMR-Spektrum einer Probe zeigte bei -60° die Linien von 4 neben denen von 37. Nachdem die Probe 30 Min. auf 0° erwärmt worden war, waren an Stelle der Absorptionen von 4 die Bandengruppen des (1-Brom-äthyl)-benzols (23) getreten. Das bicyclische Valenztautomere 37 war in unverminderter Intensität daneben noch festzustellen.

C. 8-Chlor-homotropylium-Ionen und Methanol

1. 0.75 g (4.3 mMol) cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7) wurden bei -70° mit 1.30 g (4.3 mMol) Antimonpentachlorid in 18 ccm Schwefeldioxid umgesetzt. Diese Lösung des exo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonats (9-$SbCl_6$) wurde in 5 Min. einer kräftig gerührten und auf -60° gekühlten Suspension von 20.0 g (145 mMol) wasserfreiem Kaliumcarbonat in 50 ccm absol. Methanol zugetropft. Nachdem noch 2 Stdn. bei -50° und 1 Std. bei Raumtemp. gerührt wurde, fügte man 100 ccm Wasser hinzu und extrahierte dreimal mit je 70 ccm Petroläther. Von den vereinigten Extrakten wurde nach Waschen und Trocknen das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand bei 20 - 60°/0.001 Torr destilliert: 0.57 g (3.4 mMol, 80 %) farblose Flüssigkeit, n_D^{25} = 1.5010.
(GA 306) 3.321 mg Substanz, 8.805 mg CO_2, 2.510 mg H_2O;

$C_{10}H_{14}O_2$	(166.2)	Ber.	C	72.26	H 8.49
		Gef.	C	72.35	H 8.46

Molekulargewicht (in Chloroform) 170 .
Das NMR-Spektrum (Abb. 23) weist das Produkt als Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbaldehyd-(1)-dimethylacetal (18) aus; es ist mit dem Spektrum einer unabhängig dargestellten Probe (12) identisch (n_D^{25} = 1.5004).

2. Aus 0.97 g (9.3 mMol) Cyclooctatetraen (5) und 5.60 g (18.7 mMol) Antimonpentachlorid wurde in Methylenchlorid endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonat (8-$SbCl_6$) dargestellt. Das getrocknete Salz löste man in 20 ccm Schwefeldioxid bei -50° und tropfte diese Lösung zur Suspension von 22.3 g (161 mMol) Kaliumcarbonat in 50 ccm absol. Methanol. Nach Aufarbeiten wie vorstehend erhielt man 1.29 g (7.8 mMol, 84 %) 18, n_D^{25} = 1.5001.

VIII. 9-Thia-bicyclo[4.2.1] nonatrien-(2.4.7)-9.9-dioxid (47)

A. Umsetzung von Cyclooctatetraen (5) mit Antimonpentafluorid in Schwefeldioxid

0.63 g (2.90 mMol) Antimonpentafluorid wurden im Ölpumpenvak. bei -75° in einen SCHLENK-Kolben einkondensiert und 3 ccm Schwefeldioxid bei derselben Temperatur zudestilliert. Der Kolben mit der klaren Lösung wurde mit einer Gummikappe verschlossen und mit einer Injektionsspritze 0.30 g (2.89 mMol) Cyclooctatetraen (5) bei -75° zugegeben. Nach 15-minütigem Rühren wurde eine Probe in ein NMR-Röhrchen abgefüllt.
Analog dieser Versuchsdurchführung wurde Antimonpentafluorid in Schwefeldioxid mit 5 im Verhältnis 2 : 1, 3 : 1, 4.4 : 1 und 5.4 : 1 umgesetzt.

B. Darstellung von 9-Thia-bicyclo[4.2.1]nonatrien-(2.4.7)-9.9-dioxid

3.81 g (36.60 mMol) 5 wurden in 50 ccm Schwefeldioxid bei -70° gelöst und dazu die ebenfalls auf -70° gekühlte Lösung von 7.96 g (36.65 mMol) Antimonpentachlorid in 40 ccm Schwefeldioxid im Verlaufe von 45 Min. zugetropft. Nach 2-stdg. Rühren bei -70 bis -60° wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. bei -60° bis -40° abgezogen. Den Rückstand löste man bei -40° in 300 ccm Methylenchlorid, ließ auf Raumtemp. kommen und schüttelte mit wässr. Natrium-hydrogencarbonat aus, bis keine Gasentwicklung mehr auftrat. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat, Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Trocknen des Rückstandes im Hochvak. bei Raumtemp. hinterblieben 5.80 g (34.6 mMol, 95 %) farblose Kristalle vom Zers.-P. 165 - 175°.
Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methylenchlorid wurden 5.51 g (32.8 mMol, 90 %) 47 in farblosen, rautenförmigen Blättchen vom Zers.-P. 192.5 - 193° erhalten. Das Produkt ließ sich bei 90 - 110°/0.001 Torr unzersetzt sublimieren.

(GA FS) 4.476 mg Substanz, 9.322 mg CO_2, 1.870 mg H_2O;

$C_8H_8O_2S$	(168.2)	Ber.	C 57.14	H 4.80
		Gef.	C 56.84	H 4.68

Molekulargewicht (in Aceton): 172; NMR-Spektrum Abb. 25 und 26; IR-Spektrum Abb. 24; UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 277.5 nm (log ε 3.38), 225 nm (3.44).

C. Cyclooctatetraen und Schwefeldioxid

0.15 g (1.44 mMol) 5 wurden in einem NMR-Röhrchen bei -40° in 1 ccm Schwefeldioxid gelöst, das Röhrchen abgeschmolzen und von der Probe bei Raumtemp. das NMR-Spektrum aufgenommen. Nach 3, 6 und nach 30 Tagen bei Raumtemp. zeigte sich im NMR-Spektrum immer nur das Singulett der Protonen von 5; es hatte keine Umsetzung stattgefunden.

D. Reaktion des Sulfons 47 mit Antimonpentafluorid

0.41 g (2,44 mMol) 47 wurden bei -70° in 10 ccm Schwefeldioxid gelöst und dazu die ebenfalls auf -70° gekühlte Lösung von 1.08 g (4.98 mMol) Antimonpentafluorid in 10 ccm Schwefeldioxid in 30 Min. zur Hälfte zugetropft. Nachdem eine 0.5 ccm Probe für ein NMR-Spektrum abgezogen worden war, wurde der Rest der Antimonpentafluorid-Lösung zugegeben und anschließend eine zweite Probe entnommen; NMR-Spektrum Abb. 27.

E. Thermolyse von 47

Die thermische Zersetzung von 47 wurde im Einspritzblock eines Gaschromatographen (PERKIN-ELMER F-20 Fraktometer) bei 345° durchgeführt. Die Produkte

passierten anschließend bei 85° eine 1.5 m V2A-Säule, gefüllt mit 15 % Silikonöl XE 60 auf Kieselgur. Zur quantitativen Auswertung wurde n-Propylbenzol als Standard verwendet; die Mischungen wurden als Lösungen in Methylenchlorid eingesetzt. Die Einspritzung sollte nicht zu schnell vorgenommen werden. Bei einer Dauer von etwa 5 Sec. ergab sich eine fast quantitative Ausb. an Cyclooctatetraen, schnelleres Einspritzen ließ den Gehalt an 5 wegen unvollständiger Zersetzung von 47 sinken.

Retentionszeiten: Methylenchlorid 52 Sec., Cyclooctatetraen 145 Sec., n-Propylbenzol 200 Sec.

Eichgemisch: Cyclooctatetraen G_C = 168.3 mg (Fläche F_C = 38.6); n-Propylbenzol G_P = 204.4 mg (Fläche F_P = 47.5).

$$\frac{G_C}{G_P} = f_{CP} \cdot \frac{F_C}{F_P} \qquad f_{CP} = \frac{G_C \cdot F_P}{G_P \cdot F_C} = 1.50$$

Analyse: Addukt 47 122.6 mg (0.728 mMol), Cyclooctatetraen Fläche F_C = 28.9, n-Propylbenzol G_P = 66.1 mg (Fläche F_P = 39.5).

$$G_C = f_{CP} \cdot \frac{F_C}{F_P} \cdot G_P = 72.5 \text{ mg} = 0.697 \text{ mMol} = 96\ \%\ 5$$

IX. Cyclooctatetraen-Derivate und Dienophile

A. Methoxy-cyclooctatetraen (32)

1. 3-Methoxy-tricyclo[4.2.2.0$^{2.5}$]decadien-(3.9)-dicarbonsäure-(7.8)-anhydrid (59)

1146 mg (8.54 mMol) 32 und 866 mg (8.85 mMol) Maleinsäureanhydrid wurden in 3 ccm Benzol 40 Stdn. bei 70° gerührt. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt (Fraktion I), die Mutterlauge am Rotationsverdampfer

vom Lösungsmittel befreit (Fraktion II). Die beiden Kristallfraktionen wurden 5 Tage im Hochvak. bei 56° gehalten, um überschüssiges Maleinsäureanhydrid abzusublimieren. 1820 mg (7.84 mMol, 91.7 %), Schmp. 151 - 154°; Fraktion II: 148.9 mg (0.64 mMol, 7.5 %), Schmp. 130 - 144°.
Umkristallisieren aus Essigester erbrachte das Reinprodukt 59, Schmp. 155 - 156°. NMR-Spektren der reinen Verbindung und der beiden Fraktionen stimmen überein; Addukt 59 entstand also zu 99 %.
(GA 94/3) 3.501 mg Substanz, 8.640 mg CO_2, 1.630 mg H_2O;

$C_{13}H_{12}O_4$	(232.2)	Ber.	C 67.23	H 5.21
		Gef.	C 67.35	H 5.21

Molekulargewicht (in Chloroform): 237; NMR-Spektrum Abb. 31; UV-Spektrum (Dioxan): λ_{max} 207.5 m (log ε 3.05); IR-Spektrum (KBr): 1840 und 1770 (ν -CO-O-CO-), 1625 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$).

Tricyclo[4.2.2.$0^{2.5}$]decen-(9)-on-(3)-dicarbonsäure-(7.8)-anhydrid (60)

a) Darstellung aus Cyclooctatrien-(2.4.6)-on-(1) (29) und Maleinsäureanhydrid nach (46). Ausb.: 80 %, Schmp. 209-210°. Lit. 46 : 62 %, Schmp. 209 - 210.5° bzw. 22 %, Schmp. 206 - 208°.

b) 0.98 g (4.22 mMol) 59 wurden in 10 ccm Essigester, der etwas Essigsäure und Wasser enthielt, 44 Stdn. rückflußgekocht. Die Lösung wurde auf 2 ccm eingeengt, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt: 0.83 g (3.8 mMol, 90 %) 60, Schmp. 208 - 209°.
(GA 272) 3.270 mg Substanz, 7.917 mg CO_2, 1.380 mg H_2O;

$C_{12}H_{10}O_4$	(218.2)	Ber.	C 66.05	H 4.62
		Gef.	C 66.07	H 4.72

Die IR-Spektren beider Produkte sind identisch.

2. 2-Methoxy-7.7.8.8-tetracyan-bicyclo[4.2.2]decatrien-(2.4.9) (61)
und 9-Methoxy-7.7.8.8-tetracyan-bicyclo[4.2.2]decatrien-(2.4.9) (62)

Der Lösung von 2.50 g (19.6 mMol) Tetracyanäthylen (TCNE) in 85 ccm absol. Benzol wurden bei 10° in 20 Min. 2.22 g (16.6 mMol) 32 in 10 ccm Benzol unter Rühren zugetropft. Nach 15 Stdn. bei Raumtemp. war die dunkelgrüne Farbe des Charge-transfer-Komplexes nach gelb umgeschlagen. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde bei 70°/0.001 Torr überschüss. TCNE absublimiert (0.38 g, 3.0 mMol).
Das Rohprodukt (Schmp. 117-125°) enthielt laut NMR-Spektrum die Addukte 61 und 62 im Verhältnis 80 : 20. Diese Analyse gründete sich auf die Absorption der Enolätherprotonen.
Durch fraktionierte Kristallisation aus absol. Äther wurden 3.36 g (12.8 mMol, 78 %) 61, Schmp. 150-151°, und 0.80 g (3.1 mMol, 18 %) 62, Schmp. 130-131°, gewonnen. Die orangegelben Kristalle von 62 wurden durch mehrfaches Kochen mit Aktivkohle und anschließende Säulenchromatographie über Florisil farblos. Auch 61 wurde nochmals umkristallisiert.
61: farblose Sternchen, Schmp. 151.5-152°.

(GA 43/4) 3.247 mg Substanz, 8.180 mg CO_2, 1.130 mg H_2O;
1.935 mg Substanz, 0.387 ccm N_2 bei 26° und 722 Torr;

$C_{15}H_{10}N_4O$ (262.3) Ber. C 68.69 H 3.84 N 21.37
Gef. C 68.75 H 3.89 N 21.69

Molekulargewicht (in Aceton): 262; NMR-Spektrum Abb. 32 und 33.
UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 282.5 nm (log ε 3.82), 219 nm (3.67).
IR-Spektrum (KBr): 2250 ($\nu_{C \equiv N}$), 1635 u. 1600 cm^{-1} ($\nu_{C = C}$).

62: dünne, farblose Blättchen, Schmp. 135.5-136°.

(GA 463/II) 3.831 mg Substanz, 9.634 mg CO_2, 1.320 mg H_2O;
1.657 mg Substanz, 0.338 ccm N_2 bei 25° und 713 Torr;

$C_{15}H_{10}N_4O$	(262.3)	Ber.	C	68.69	H	3.84	N	21.37
		Gef.	C	68.63	H	3.86	N	21.42

Molekulargewicht (in Aceton): 265; NMR-Spektrum Abb. 34.
UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 257.5 nm (log ε 3.57). IR-Spektrum (KBr): 2250 ($\nu_{C \equiv N}$), 1665 cm^{-1} ($\nu_{C = C}$).

3. Berechnungen von NMR-Spektren mit dem Computer-Programm LAME

Die Berechnung der NMR-Spektren von 61, 62, 65, 68 und 69 mit dem Computer-Programm LAME (LAOCOON with Magnetic Equivalence) sei am Beispiel des Adduktes 61 gezeigt.
Die Zuordnung der Liniengruppen und Kopplungen erfolgte aufgrund der Entkopplungsexperimente (Abb. 32). Die Aufspaltung der Protonen 4,5,3-H ist 1. Ordnung; die Kopplungskonstanten $J_{4,5}$, $J_{3,4}$, $J_{1,3}$ und $J_{5,6}$ lassen sich direkt aus dem Spektrum entnehmen. Die chemischen Verschiebungen der Protonen 4,5,3,1, 6-H wurden als Schwerpunkte ihrer Multipletts bestimmt.

Das Multiplett der Protonen 9,10-H ist der AB-Teil eines ABXY-Systems (9,10, 1,6-H). Dieses Teilspektrum wurde zuerst getrennt berechnet, da eine direkte Analyse nicht möglich ist. Aus dem Spektrum von 62 konnte man $J_{1,10} = J_{6,9}$ und $J_{6,10} = J_{1,9}$ ermitteln. Mit diesen Zahlen und verschiedenen Werten für $J_{9,10}$ und die chemischen Verschiebungen von 9- und 10-H wurden eine Reihe von ABXY-Teilspektren berechnet. Die Parameter desjenigen Spektrums, das am besten mit dem experimentellen übereinstimmte, wurden zur Berechnung des Gesamtsystems herangezogen.

Dazu wurden sämtliche ermittelten Kopplungskonstanten und die chemischen Verschiebungen der 7 Protonen eingegeben. Das Computerprogramm LAME berechnete in der 1. Stufe ein Versuchsspektrum und die Frequenzen der Übergänge zwischen den einzelnen Energie-Niveaus. Für die $2^7 = 128$ Niveaus eines 7-Spin-

Systems sind dies 3003 Übergänge. Da für die 2. Stufe des Programms die experimentell gemessenen Frequenzen dieser Übergänge eingegeben werden müssen, wurden zur Beschränkung Auswahlen getroffen.
Übergänge geringer Intensität blieben unberücksichtigt. Jede experimentell feststellbare Linie entspringt meist 4-10 nahe benachbarten Übergängen, von denen jeweils nur 2-3 intensive ausgewählt wurden. So wurde die Zahl der eingegebenen Linien für die 2. Stufe auf 80-120 beschränkt. Iteration durch den Computer lieferte dann (bei Konvergenz!) die oben tabellierten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten und ein dazugehöriges Spektrum.

4. Photoreaktion von 61

Man ließ 30 Min. trockenen Stickstoff durch die Lösung von 0.48 g (1.8 mMol) 61 in 80 ccm absol. Äther perlen und bestrahlte dann mit einer Quecksilber-Hochdruck-Tauchlampe (Q 81, QUARZLAMPENGESELLSCHAFT HANAU) durch ein Jenaer-Glas-Filter bei 12°. Ein analyt. Dünnschichtchromatogramm (auf Kieselgel, mit Methylenchlorid/Äther 1 : 1) zeigte schon nach 3 Stdn. Bestrahlung kein 61 mehr an. Nach 4 Stdn. wurde abgebrochen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Durch Säulenchromatographie über Florisil (erst mit Cyclohexan-Äther 4 : 1, dann mit Äther eluiert) erfolgte Trennung in 0.09 g (0.6 mMol) 32, 0,04 g 66, 0.03 g (0.1 mMol) 61 und 0.21 g (0.8 mMol) 65.
Das Rohprodukt kann auch anders getrennt werden: 32 läßt sich im Hochvak. bei Raumtemp. abdestillieren; 66 wird mit Cyclohexan extrahiert, die Lösung mehrmals filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Hochvak. getrocknet; 65 wird durch mehrmalige Kristallisation des Rohproduktes aus Äther unter Zusatz von Aktivkohle isoliert.

2-Methoxy-7.7.8.8-tetracyan-tricyclo[4.2.2.$0^{2.5}$]decadien-(3.9) (65)

Feine, farblose Nädelchen, Schmp. 151.5-152°.

(GA hn1) 4.224 mg Substanz, 10.602 mg CO_2, 1.410 mg H_2O;
2.598 mg Substanz, 0.505 ccm N_2 bei 25° und 723 Torr;

$C_{15}H_{10}N_4O$	(262.3)	Ber.	C 68.69	H 3.84	N 21.37
		Gef.	C 68.50	H 3.74	N 21.18

Molekulargewicht (in Aceton): 267; NMR-Spektrum Abb. 35 und 36; UV-Spektrum (Äthanol): leer bis herab zu 210 nm;
IR-Spektrum (KBr): 2250 cm^{-1} ($\nu_{C \equiv N}$).

2-Methoxy-1-(3-äthoxy-1.1.2.2-tetracyan-butyl)-cyclooctatrien-(2.4.6) (66)

Farbloses Öl.

(GA 591) 3.610 mg Substanz, 9.086 mg CO_2, 2.140 mg H_2O;
3.001 mg Substanz, 0.441 ccm N_2 bei 25° und 712 Torr;

(GA Ph2) 3.752 mg Substanz, 9.030 mg CO_2, 2.110 mg H_2O;
1.437 mg Substanz, 0.240 ccm N_2 bei 26° und 734 Torr;

$C_{19}H_{20}N_4O_2$	(336.4)	Ber.	C 67.84	H 5.99	N 16.66
	(GA 591)	Gef.	C 68.69	H 6.63	N 15.77
	(GA Ph2)	Gef.	C 65.68	H 6.29	N 18.41

NMR-Spektrum Abb. 37; IR-Spektrum (Film): 2250 ($\nu_{C \equiv N}$), 1660 u. 1640 cm^{-1} ($\nu_{C = C}$); UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 262 nm (log ε 3.60).

Zeitliche Abhängigkeit der Produktbildung bei der Photolyse von 61

Jeweils 0.48 g (1.8 mMol) 61 wurden in 80 ccm Äther, wie vorstehend beschrieben, für bestimmte Zeiten bestrahlt und dann säulenchromatographisch aufgearbei-

tet. Die Ergebnisse sind in Tab. 9 zusammengestellt.

Tab. 9: Zeitliche Abhängigkeit der Produktbildung bei der Bestrahlung von 61 in Äther

Bestahlungs-dauer (Stdn.)	zurückgewonnenes 61	(Angaben in g) 32	65	66
1	0.23	0.05	0.06	0.02
2	0.14	0.08	0.13	0.04
3	0.03	0.07	0.19	0.02
4	0.03	0.09	0.21	0.04
15	-	0.12	0.17	0.01

Bestrahlung von 61 in Aceton: 0.57 g (2.18 mMol) 61 wurden in 165 ccm Aceton wie oben in einer Glasapparatur 6 Stdn. bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in $CDCl_3$ gelöst. Das NMR-Spektrum zeigte unverändertes 61 an.

Bestrahlung von 32 in Äther: 0.29 g (2.16 mMol) 32 wurden in 80 ccm Äther 4 Stdn. wie oben bestrahlt. Abziehen des Äthers hinterließ 0.29 g unverändertes 32 (NMR-Spektrum).
Die Substanz wurde erneut in 80 ccm Äther gelöst, 10 mg 61 zugegeben und die Lösung 12 Stdn. bestrahlt. Auch hierbei reagierte 32 nicht.

B. Phenoxy-cyclooctatretraen (33)

2-Phenoxy-9.9.10.10-tetracyan-bicyclo[6.2.0]decatrien-(2.4.6) (68)
und 2-Phenoxy-7.7.8.8-tetracyan-bicyclo[4.2.2]decatrien-(2.4.9) (69)

Der Lösung von 2.34 g (18.3 mMol) TCNE in 110 ccm absol. Benzol wurden bei 10° 2.80 g (14.3 mMol) 33 in 15 ccm Benzol zugetropft. Nach 40-stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und überschüssiges TCNE in 5 Stdn. bei $70^{\circ}/0.001$ Torr absublimiert (0.50 g, 3.9 mMol). Durch fraktionierte Kristallisation - erst aus Benzol, dann aus Äther unter Zusatz von Aktivkohle - wurden die Addukte 68 und 69 getrennt und rein erhalten, zusammen 91 %. Auch die Mutterlaugen zeigten kein weiteres Addukt (Nachweisgrenze 2 %).

68: 3.42 g (10.6 mMol, 74 %), Schmp. 143-143.5°.

(GA 550A) 3.162 mg Substanz, 8.571 mg CO_2, 1.070 mg H_2O;
0.966 mg Substanz, 0.157 ccm N_2 bei 25° und 709 Torr;

$C_{20}H_{12}N_4O$ (324.3) Ber. C 74.06 H 3.73 N 17.28
Gef. C 73.98 H 3.79 N 17.35

Molekulargewicht (in Aceton): 332; NMR-Spektrum Abb. 39.
UV-Spektrum (Äthanol): starke Endabsorption mit Schultern bei 261 nm (log ε 3.65), 217 nm (4.19).
IR-Spektrum (KBr): 2250 ($\nu_{C \equiv N}$), 1650 cm^{-1} ($\nu_{C = C}$).

69: 0.78 g (2.4 mMol, 17 %), Schmp. 154-155°.

(GA 576B) 4.106 mg Substanz, 11.140 mg CO_2, 1.390 mg H_2O;
2.242 mg Substanz, 0.353 ccm N_2 bei 26° und 724 Torr;

$C_{20}H_{12}N_4O$ (324.3) Ber. C 74.06 H 3.73 N 17.28
Gef. C 74.04 H 3.79 N 17.12

Molekulargewicht (in Benzol): 334; NMR-Spektrum Abb. 40 und 41.
UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 285 nm (log ε 3.80), starke Endabsorption mit Schulter bei 219 nm (3.96)
IR-Spektrum (KBr): 2250 ($\nu_{C \equiv N}$), 1635 cm^{-1} ($\nu_{C = C}$).

X. Versuche zur Darstellung des Cyclooctatetraen-Dikations

A. Aus cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) (7)

1. Mit Antimonpentachlorid

Im NMR-Röhrchen löste man 0.22 mMol 8-$SbCl_6$ in 0.5 ccm Schwefeldioxid und versetzte mit 0.14 ml (0.33 g, 1.1 mMol) Antimonpentachlorid. Die abgeschmolzene Probe wurde 1 Std. bei Raumtemp. aufbewahrt. Das NMR-Spektrum zeigte außer den Linien von 9 keine weiteren Absorptionen.

2. Mit Antimonpentafluorid (siehe S. 124)

3. Mit Silbertetrafluoroborat

0.52 g (3.0 mMol) 7 wurden mit 2.26 g (11.6 mMol) Silbertetrafluoroborat in 80 ccm Schwefeldioxid für 5 Stdn. bei -60° umgesetzt, die Lösung abgesaugt und das Filtrat auf 5 ccm eingeengt. Ein NMR-Spektrum wies nur die Linien von 8 auf. Der Rückstand an Silberchlorid wog 0.44 g (3.1 mMol).

B. Durch chemische Oxidation von Cyclooctatetraen (5)

0.23 g (0.85 mMol) Kaliumperoxodisulfat wurden bei -75° in 4 ccm Fluorsulfonsäure gelöst, 80 mg (0.77 mMol) 5 zugetropft und 18 Stdn. bei -75° gehalten. Das bei -40° aufgenommene NMR-Spektrum zeigte nur die Linien des Homotropylium-Ions (4).

0.49 g (1.8 mMol) Kaliumperoxodixulfat wurden in 10 ccm Schwefeldioxid gelöst

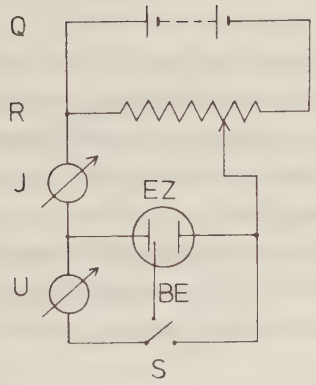
bzw. suspendiert, 0,15 g (1.4 mMol) 5 zugegeben und 21 Tage bei -70° aufbewahrt. Im NMR-Spektrum war nur das Singulett von 5 zu sehen.

0.78 g (2.9 mMol) Kaliumperoxodisulfat wurden in 10 ccm Schwefeldioxid bei -70° suspendiert, 0,28 g (2.7 mMol) 5 und 5 mg Silbertetrafluoroborat (als Katalysator) zugesetzt und unter kräftigem Rühren 0.2 ccm (0.35 g, 3.5 mMol) Fluorsulfonsäure zugetropft. Nach 4 Stdn. bei -70° waren die Linien von 4 und 5 zu sehen; nach 20 Stdn. bei -25° nur noch die von 4.

C. Durch elektrochemische Oxidation von Cyclooctatetraen (5)

1. In Nitromethan

4.16 g (40.0 mMol) 5 und 1.29 g (8.1 mMol) Tetramethylammoniumtetrafluoroborat wurden im Elektrolysen-Gefäß (Abb. 57) in 80 ccm absol. Nitromethan gelöst und 1 Std. lang Stickstoff durchgeperlt.
Nach Anlegen einer Spannung von 5.6 V (Bleiakkumulator) floß ein Strom von 7 mA (die angegebenen Spannungen sind die Werte zwischen Kathode und Anode; Spannungen relativ zur Bezugselektrode konnten wegen deren hohem Innenwiderstand nicht gemessen werden).
Da für den Übergang von 2 Elektronen für 40 mMol 7720 Cb nötig sind, müßte man mit 7 mA 314 Stdn. elektrolysieren. Nach 0, 24, 50, 150 und 350 Stdn. wurden der Elektrolyse-Lösung Proben entnommen und diese NMR-spektroskopisch vermessen. Neben den Absorptionen des Lösungsmittels, des Leitsalzes und von 5 traten keine weiteren Banden auf. Als einzige Veränderung war nur eine kleine Abnahme der Intensität des Singuletts von 5 festzustellen. Damit einhergehend schied sich im Elektrolysiergefäß schwarzer Feststoff ab.



Q = Spannunsquelle (6 V Bleiakkumulator oder 12 V Gleichstromladegerät)

R = Schiebewiderstand (20 Ω)

J = Amperemeter (LEITZ, 10 Ω bei 60 mA)

U = Voltmeter (Röhrenvoltmeter PHILIPS GM 6009,1 MΩ)

EZ= Elektrolysenzelle

BE= Bezugselektrode

S = Schalter

Abb. 56: Schaltschema

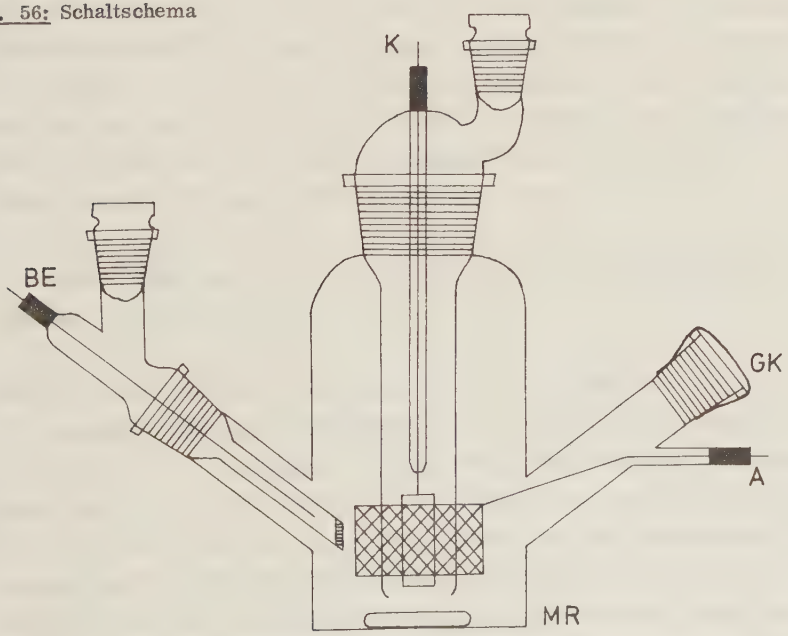


Abb. 57: Apparatur zur elektrochemischen Oxidation von Cyclooctatetraen K = Anschluß für die Kathode (Platinblech); A = Anschluß für die Anode (Platindrahtnetz); BE = Bezugselektrode (Silberdraht in 0.1 m Lösung von $AgBF_4$) GK = Gummikappe zur Probenentnahme; MR = Magnetrührer

2. In Methylenchlorid

3.64 g (35.0 mMol) 5 und 23.0 g (70.0 mMol) Tetra-n-butyl-ammoniumtetrafluoroborat wurden in 70 ccm Methylenchlorid gelöst und nach Durchleiten von Stickstoff der Elektrolyse unterworfen. Bei einer Spannung von 5.0 V floß ein Strom von 5.5 mA. Da nach 320 Stdn. - die Spannung betrug 5.6 V, der Strom 2.0 mA - 5 immer noch unverändert war, wurde die Spannung auf 11.5 V erhöht, so daß sich ein Strom von 17 mA ergab. Nach 120 Stdn. war der Strom auf 7.5 mA, die Menge an 5 auf etwa 10 % gefallen. Dafür hatte sich viel braunschwarzer, amorpher Festkörper ausgeschieden; definierte Umwandlungsprodukte ließen sich nicht feststellen.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Reaktion von Cyclooctatetraen mit zwei Mol Antimonpentachlorid lieferte in über 98 % Stereoselektivität endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonat, das zu 94 % kristallin erhalten wurde. Umsetzung von endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonat mit Tetramethylammonium-chlorid führte in über 97 % Stereospezifität zu cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5). Die Formulierung der cis-Chlorierung von Cyclooctatetraen über die Zwischenstufe eines endo-8-Chlor-homotropylium-chlorids ist somit gesichert.

2. Der sterische Ablauf der Umsetzungen von cis- und trans-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) mit Antimonpentachlorid, Antimonpentafluorid und Silbertetrafluoroborat wurde bei kinetischem Reaktionsabschluß untersucht. cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) ergab mit Antimonpentahalognid ein 1 : 1-Gemisch aus endo- und exo-8-Chlor-homotropylium-Ion, mit Silbertetrafluoroborat nur das endo-8-Chlor-homotropylium-Salz. trans-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) führte immer nur zum exo-8-Chlor-homotropylium-Salz.

3. Es wurden Darstellungsverfahren für kristallines endo- und exo-8-Chlor-homotropylium-tetrafluoroborat ausgearbeitet.

4. endo-8-Chlor-homotropylium-tetrafluoroborat und -hexachloroantimonat lagern sich quantitativ in die exo-8-Chlor-Salze um, die somit um mindestens 2 kcal/Mol energieärmer als die endo-Salze sind. Das Hexachloroantimonat isomerisiert dabei etwa 13 mal rascher als das Tetrafluoroborat. Die Aktivierungsparameter für die Umlagerung des Tetrafluoroborats sprechen für eine Ringinversion des Homotropylium-Systems. Für die Katalyse durch $SbCl_6^-$ bei der Umlagerung des endo-8-Chlor-homotropylium-hexachloroantimonats wurde ein Schema entworfen, das sich auch mit der Katalyse durch cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) im Einklang befindet.

5. cis-7.8-Dichlor-cyclooctatrien-(1.3.5) epimerisiert in homogener Lösung in Schwefeldioxid zum Gleichgewichtsgemisch aus cis- und trans-Verbindung. Der Reaktionsablauf wurde über 8-Chlor-homotropylium-Ionen erklärt und das Energieschema hierfür angegeben.

6. Kristallines endo- und exo-8-Brom-und exo-8-Jod-homotropylium-tetrafluoroborat wurden dargestellt. Die Bildung des endo-8-Brom-homotropylium-Ions bei der Bromierung des Cyclooctatetraen-Silbertetrafluoroborat-Komplexes bietet einen weiteren Beweis für das Durchlaufen eines endo-8-Halogen-homotropylium-Ions bei der Halogenierung des Cyclooctatetraens. Umsetzung von Methoxy-cyclooctatetraen mit Brom in Schwefeldioxid ergab exo-8-Brom-1-methoxy-homotropylium-bromid.

7. Elektronische Faktoren sind für die Umlagerung des exo-8-Hydroxy-homotropylium-Ions in 1-Formyl-cycloheptatrien-(2.4.6) verantwortlich. 1-Hydroxy-, 1-Methoxy- und 1-Phenoxy-homotropylium-Ion wurden dargestellt; bei 70° findet Umlagerung in protoniertes Acetophenon statt.

8. 7-Brom-cyclooctatrien-(1.3.5) wandelt sich in Schwefeldioxid bei 0° in (1-Brom-äthyl)-benzol um. Einleitender Schritt ist die Ionisation zum Homotropyliumbromid. Neben dem reversiblen Angriff des Bromid-ions in Stellung 1 des Homotropylium-Systems findet auch Angriff in Stellung 8 statt unter Bildung von 1-Brommethyl-cycloheptatrien-(2.4.6), das weiter zu (1-Brom-äthyl)-benzol reagiert.

9. Reaktion des Homotropylium-Ions mit Methanolat ergibt 7-Methoxy-cyclooctatrien-(1.3.5); bei 70° liegt das Valenztautomerie-Gleichgewicht weitgehend auf Seiten der bicyclischen Verbindung. Methanolat greift 8-Chlor-homotropylium-Ion in Stellung 8 an unter Bildung von Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbaldehyd-(1)-dimethylacetal.

10. Antimonpentafluorid löst die 1.4-Cycloaddition von Schwefeldioxid an Cyclooctatetraen aus (95 % Ausb.). Die Reaktion verläuft vermutlich über ein Homotropylium-Zwitterion. Thermische Zersetzung des Adduktes bei 345° liefert quantitativ Cyclooctatetraen zurück. Überschüssiges SbF_5 öffnet den Ring des cyclischen Sulfons unter Bildung eines Komplexes des Homotropylium-8-sulfinats mit 2 SbF_5; endo- und exo-Form wurden NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

11. Es wurden rationelle Darstellungsverfahren für Methoxy- und Phenoxy-cyclooctatetraen ausgearbeitet.

12. Während Maleinsäureanhydrid mit Methoxy-cyclooctatetraen ein Addukt ergibt, das sich durch Addition an ein bicyclisches Valenztautomeres bildet, lieferte Tetracyanäthylen zwei isomere 1.4-Cycloaddukte des Monocyclus, die über ein Homotropylium-Zwitterion entstanden sein dürften. Die Photoreaktion eines dieser Addukte wurde untersucht. Phenoxy-cyclooctatetraen ergibt mit Tetracyanäthylen ein 1.2- und ein 1.4-Cycloaddukt des Monocyclus, deren Bildung wieder über ein Homotropylium-Zwitterion verständlich wird.

13. Mit Hilfe des Computer-Programms LAME wurden die NMR-Spektren eines 5-Spin-, von vier 7-Spin- und eines 8-Spin-Systems berechnet.

14. Bemühungen, das Cyclooctatetraen-Dikation darzustellen - aus cis-7.8-Dichlorcyclooctatrien-(1.3.5) oder durch chemische oder elektrochemische Oxydation des Cyclooctatetraens - waren erfolglos.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Zusammenfassung: S. WINSTEIN, Quart. Rev. 23, 141 (1969)
2. M. SIMONETTA und S. WINSTEIN, J. Amer. Chem. Soc. 76, 18 (1954)
3. T.J. KATZ und E.H. GOLD, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1600 (1964)
4. S. WINSTEIN und J. SONNENBERG, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3244 (1961)
5. J.L. VON ROSENBERG Jr., J.E. MAHLER und R. PETTIT, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2842 (1962)
6. C.E. KELLER und R. PETTIT, J. Amer. Chem. Soc. 88, 606 (1966)
7. S. WINSTEIN, C.G. KREITER und J.I. BRAUMAN, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2047 (1966)
8. G. BOCHE, W. HECHTL, H. HUBER und R. HUISGEN, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3344 (1967)
9. R. HUISGEN und G. BOCHE, Tetrahedron Letters (London), 1965, 1769
10. R. HUISGEN, G. BOCHE, W. HECHTL und H. HUBER, Angew. Chem. 78, 595 (1966)
11. R. HUISGEN, G. BOCHE und H. HUBER, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3345 (1967)
12. A.C. COPE, N.A. NELSON und D.S. SMITH, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1100 (1954)
13. C.R. GANELLIN und R. PETTIT, J. Chem. Soc. (London) 1958, 576
14. C.R. GANELLIN und R. PETTIT, Chem. Ber. 90, 2951 (1957)
15. W. BRACKE, W.J. CHENG, J.M. PEARSON und M. SZWARC, J. Amer. Chem. Soc. 91, 203 (1969)
16. P. KOVACIC und A.K. SPARKS, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5740 (1960); J. Org. Chem. 26, 1310 (1961)
17. W. HECHTL, Dissertation, Universität München 1967
18. H.S. GUTOWSKY und C.H. HOLM, J. Chem. Phys. 25, 1228 (1965)
19. J.W. EMSLEY, J. FEENEY und L.H. SUTCLIFFE, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon Press, London, 1966

20. C. GANTER, S.M. POKRAS und J.D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4235 (1966)

21. M. BROOKHART, M. OGLIARUSO und S. WINSTEIN, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1965 (1967)

22. C.E. KELLER und R. PETTIT, J. Amer. Chem. Soc. 88, 604 (1966)

23. W. REPPE, O. SCHLICHTUNG, K. KLAGER und T. TOEPEL, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948)

24. R. HUISGEN, G. BOCHE, A. DAHMEN und W. HECHTL, Tetrahedron Letters (London) 1968, 5215

25. K. von FRAUNBERG, Universität München, unveröffentlicht

26. L.A. PAQUETTE und G.R. KROW, Tetrahedron Letters (London) 1968, 2139

27. R.F. CHILDS und S. WINSTEIN, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7146 (1968)

28. G.D. SARGENT, N. LOWRY und S.D. REICH, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5985 (1967)

28a. L.A. PAQUETTE, R.E. WINGARD Jr. und R.H. MEISINGER, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1047 (1971)

29. L.J. BELLAMY, The Infra-Red-Spectra of Complex Molecules, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1958, S. 360

30. R.M. DODSON, P.D. HAMMEN und R.A. DAVIS, Chem. Comm. 1968, 9

31. T.J. KATZ, C.R. NICHOLSON und C.A. REILLY, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3832 (1966)

32. J. BACON, P.A.W. DEAN und R.J. GILLESPIE, Canad. J. Chem. 47, 1655 (1969)

33. A. COMMEYRAS und G.A. OLAH, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2929 (1969)

34. P.A.W. DEAN und R.J. GILLESPIE, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7260 (1969)

35. J.W. MOORE, H.W. BAIRD und H.B. MILLER, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1358 (1968)

36. R.B. WOODWARD und R. HOFFMANN, Angew. Chem. 81, 797 (1969)

37. S.D. TURK und R.L. COBB in J. HAMER, 1.4-Cycloaddition Reactions, in: Organic Chemistry, A Series of Monographs, A.T. BLOMQUIST Editior, Vol. 8, Academic Press, New York, 1967

38. O. GRUMMITT und A.L. ENDREY, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3614 (1960)

39. W.L. MOCK, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2857 (1966)

40. S.D.MC GREGOR und D.M. LEMAL, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2858 (1966)

41. W.L. MOCK, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5682 (1969)

42. W.L. MOCK, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3807 (1970)

43. J.F.M. OTH, R. MERENYI, T. MARTINI und G. SCHRÖDER, Tetrahedron Letters (London) 1966, 3087

44. A. KREBS und D. BYRD, Liebigs Ann. Chem. 707, 66 (1967)

45. F. MIETZSCH, Dissertation, Universität München 1965

46. A.C. COPE, S.F. SCHAEREN und E.R. TRUMBULL, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1096 (1954)

47. W.E. KONZ, Dissertation, Universität München 1970

48. J.K. WILLIAMS, D. WILEY und B.C. MC KUSICK, J. Amer. Chem.Soc. 84, 2210 (1962)

49. L.A. PAQUETTE, J.R. MALPASS und T.J. BARTON, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4714 (1969)

50. K.B. WIBERG und B.J. NIST, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1226 (1961)

51. A.C. COPE, A.C. HAVEN Jr., F.L. RAMP und E.R. TRUMBULL, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4867 (1952)

52. G. STEINER, Universität München, unveröffentlicht

53. R. WILLSTÄTTER und E. WASER, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3423 (1911)

54. T.J. KATZ, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3785 (1960)

55. L. EBERSON, K. NYBERG, M. FINKELSTEIN, R.C. PETERSON, S.D. ROSS und J.J. UEBEL, J. Org. Chem. 32, 16 (1967)

56. M.J.S. DEWAR, A. HARGET und E. HASELBACH, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7521 (1969)

57. A. WEISSBERGER und E.S. PROSKAUER, Technique of Organic Chemistry, Vol. 7: Organic Solvents, Intersciene Publishers, Inc., New York, 1955

58. F. SEEL, Inorganic Syntheses IX, 111, 113 (1967)

59. HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, Band V/4, S. 18

60. H. MEERWEIN, V. HEDERICH und K. WUNDERLICH, Arch. Pharm. 291, 541 (1958)

61. R.A. CARBONI, Organic Syntheses, Col. Vol. IV, 877 (1963)

62. G.E. GREAM, Universität München, Versuche 1966/1967

63. A.C. COPE und M.R. KINTER, J. Amer. Chem. Soc. 73, 3424 (1951)

64. A.C. COPE und R.B. TIFFANY, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4158 (1951)

65. G. BOCHE, Dissertation, Universität München 1965

66. DOW CHEMICALS CO. (Erf. L.E. MILLS), US-Patent 1,955,080 (1932), C. 105, II, 1991 (1934)

67. R.J. KURLAND, M.B. RUBIN und W.B. WISE, J. Chem. Phys. 40, 2426 (1964)

LEBENSLAUF

Am 27. Oktober 1941 wurde ich als Sohn des Bahnarbeiters Johann Gasteiger und seiner Ehefrau Anna, geb. Pfeil, in Dachau geboren.

Nach fünfjährigem Besuch der Ludwig-Thoma-Volksschule in Dachau trat ich 1952 in die neugegründete Oberrealschule Dachau ein, deren Reifezeugnis ich 1961 erwarb.

Im Wintersemester 1961/62 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München und legte dort im Oktober 1963 das Diplomchemiker-Vorexamen ab. Von 1961 - 1964 erhielt ich das Bayrische Staatsstipendium für besonders Begabte, von 1964 - 1967 war ich Stipendiat der Studienstiftung des Deutschen Volkes. Im Sommersemester 1965 ging ich an die ETH und Universität Zürich. Nach der Rückkehr an die Universität München legte ich dort im Mai 1966 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Anschließend arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Rolf Huisgen an der vorliegenden Diplom- und Doktorarbeit.

Seit Dezember 1967 verwalte ich die Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten.